

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS  
CAMPUS POÇOS DE CALDAS**

**PAULA GUIMARÃES NEVES**

**AVALIAÇÃO FÍSICA E FOTOCATALÍTICA DE PEÇAS POROSAS DE ZnO  
OBTIDAS POR CONSOLIDAÇÃO POR AMIDO**

Poços de Caldas/MG

2021

**PAULA GUIMARÃES NEVES**

**AVALIAÇÃO FÍSICA E FOTOCATALÍTICA DE PEÇAS POROSAS DE ZnO  
OBTIDAS POR CONSOLIDAÇÃO POR AMIDO**

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais, pela Universidade Federal de Alfenas - *Campus* Poços de Caldas - MG. Área de Concentração: Caracterização e Aplicação de Materiais.

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Sylma Carvalho Maestrelli

Coorientador: Prof. Dr. Sergio Andrés Villalba Morales

Poços de Caldas/MG

2021

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)  
Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal de Alfenas  
Biblioteca campus Poços de Caldas

Neves, Paula Guimarães.

N518a Avaliação física e fotocatalítica de peças porosas de ZnO obtidas por consolidação por amido / Paula Guimarães Neves. -- Poços de Caldas/MG, 2021.

90 f. –

Orientador(a): Sylma Carvalho Maestrelli.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Alfenas, campus Poços de Caldas, 2021.

Bibliografia.

1. Porosidade. 2. Óxido de zinco. 3. Fotocatálise. 4. Corantes. 5. Semicondutores. I. Maestrelli, Sylma Carvalho. II. Título.

CDD – 620.11

Ficha Catalográfica elaborada por Thaís Aparecida de Lima  
Bibliotecária-Documentalista CRB6/3032

PAULA GUIMARÃES NEVES

**AValiação Física e Fotocatalítica de Peças Porosas de ZnO Obtidas por  
Consolidação por Amido**

A Banca examinadora abaixo-assinada aprova a Dissertação apresentada como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de Alfenas. Área de concentração: Desenvolvimento, caracterização e aplicação de materiais.

Aprovada em: 29 de janeiro de 2021.

Profa. Dra. Sylma Carvalho Maestrelli  
Instituição: Universidade Federal de Alfenas

Profa. Dra. Carolina Del Roveri  
Instituição: Universidade Federal de Alfenas

Prof. Dr. Rodrigo Fernando Costa Marques  
Instituição: Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho



Documento assinado eletronicamente por **Sylma Carvalho Maestrelli, Professor do Magistério Superior**, em 29/01/2021, às 16:14, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **RODRIGO FERNANDO COSTA MARQUES, Usuário Externo**, em 29/01/2021, às 16:15, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Carolina Del Roveri, Professor do Magistério Superior**, em 29/01/2021, às 16:15, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site [https://sei.unifal-mg.edu.br/sei/controlador\\_externo.php?acao=documento\\_conferir&id\\_orgao\\_acesso\\_externo=0](https://sei.unifal-mg.edu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0), informando o código verificador **0441161** e o código CRC **3E35D2E1**.

## **AGRADECIMENTOS**

A conclusão de mais esta etapa em minha vida teve contribuição de muitas pessoas especiais, as quais quero deixar os meus sinceros agradecimentos.

Primeiramente quero agradecer a Deus pelas oportunidades geradas e por me guiar durante esta caminhada.

Aos professores que me ajudaram ao longo do processo de trabalho em especial a minha orientadora Dra. Sylma Carvalho Maestrelli e coordenador Dr. Sergio Andrés Villalba Morales pela orientação, apoio e confiança demonstrada durante a realização desta pesquisa.

Aos amigos que conheci durante esta trajetória que me ajudaram no crescimento pessoal e profissional. À agência de fomento à pesquisa e estudos CAPES.

À Universidade Federal de Alfenas e Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais pela infraestrutura disponibilizada.

Aos meus pais e meu irmão pelo carinho, confiança, força e parceria que me ajudaram a me manter firme ao longo desta caminhada.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

A todos, muito obrigada!

## RESUMO

Corantes são substâncias utilizadas em processos industriais tais como indústrias têxteis e configuram-se como uma classe de resíduos danosos ao meio ambiente se descartados de maneira inadequada, sobretudo em recursos hídricos. Assim, há uma grande necessidade de aplicar técnicas que permitam realizar a remoção dos corantes dos efluentes industriais, dentre as quais destacam-se os Processos Oxidativos Avançados (POA's). A fotocatalise heterogênea (um tipo de POA) consiste na ativação por radiação de um semicondutor. Dentro deste contexto, pesquisas que abordem o emprego de peças sólidas porosas para fins fotocatalíticos são ainda pouco encontradas e exploradas. Cerâmicas porosas são tipicamente frágeis; logo, justifica-se a busca por técnicas de conformação e posterior tratamento térmico que permitam um equilíbrio entre porosidade e resistência mecânica. Este trabalho estudou a obtenção de cerâmicas porosas de óxido de Zinco através de uma técnica ainda não explorada para tal aplicação: a consolidação por conformação por amido, e a sua aplicação como catalisadores na degradação fotocatalítica do corante Rodamina B. Peças com diferentes relações mássicas de ZnO e amido - sendo elas 10, 20, 30, 40 e 50% em massa de amido - foram produzidas e caracterizadas a verde. Após tratamento térmico utilizando-se taxa de aquecimento de 1°C/ min, patamar de queima de 120 minutos e temperatura de queima a 800°C, as peças foram caracterizadas através da determinação de suas propriedades físicas e ensaios fotocatalíticos. A atividade fotocatalítica foi avaliada por meio da decomposição da Rodamina B (RhB), mediante exposição à radiação de luz UV; tendo sido investigada também a influência da proximidade das amostras em relação à fonte de radiação na solução de RhB. A viabilidade da técnica para a obtenção das peças porosas foi comprovada, obtendo-se valores de porosidade aparente de 64,24%. Constatou-se também que quanto maior a proximidade da luz, maior a atividade fotocatalítica para a degradação da RhB utilizando radiação UV, sendo os melhores resultados obtidos em até 79,19%.

**Palavras-chave:** Porosidade. ZnO. Fotocatalise. Rodamina B. Semicondutores.

## ABSTRACT

Dyes are substances used in industrial processes (textile industries) and are considered a harmful waste if disposed inappropriately in water resources. Therefore, there is a great need to study and apply techniques that allow the removal of dyes from industrial effluents such as the Advanced Oxidative Processes (POA's). Heterogeneous photocatalysis (a type of POA) consists of the activation of a semiconductor by radiation, which generates oxidizing and reducing sites that will operate in order to minimize pollutants in water. The surface area of a semiconductor is of extreme importance once the processes will activate and occur on it. Within this context, researches that address the use of solid pieces for photocatalytic purposes are few and not too explored. It is extremely relevant that the finished product has high porosity, so the light permeates it and generates photocatalysis; Also, it needs to contain enough mechanical resistance to prevent premature rupture. Porous ceramics are typically fragile; therefore, the search for conformation and subsequent sintering techniques that balances porosity and mechanical strength is justified. This work studied the obtention of porous ceramics from Zinc oxide through a not yet explored technique: starch conformation and its application as catalysts in the photocatalytic degradation of the Rhodamine B dye. Pieces with different mass ratios of ZnO and starch (10, 20, 30, 40 and 50% by mass of starch) were produced and characterized in green. After the heat treatment (heating rate of 1°C / min, firing level of 120 minutes and firing temperature at 800°C), pieces were characterized by determining their physical properties and photocatalytic assays were carried out. Photocatalytic activity was evaluated through the decomposition of Rhodamine B (RhB) when exposing the piece to UV light radiation; it was also investigated the proximity of samples in relation to the source of radiation in the RhB solution. The viability of the technique was proven by obtaining apparent porosity values of 64,24%. The greater the proximity of light the greater the photocatalytic activity for RhB degradation, obtaining results up to 79,19%.

**Keywords:** Porosity. ZnO. Photocatalysis. Degradation. Semiconductors.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Fórmula estrutural da Rodamina B.....	22
Figura 2 – Método tradicional de remoção de corantes oriundos de indústrias têxteis. .....	22
Figura 3 – Reações de oxirredução ocorrentes na superfície do fotocatalisador. ....	27
Figura 4 - Estruturas cristalinas do ZnO. ....	31
Figura 5 - Principais etapas do processamento dos materiais cerâmicos. ....	33
Figura 6 - Técnicas de obtenção de materiais porosos. ....	34
Figura 7 - Interferência entre a radiação e os planos da estrutura. ....	41
Figura 8 - Peças obtidas através do embutimento à frio.....	44
Figura 9 - Esferas de durepox e ZnO em contato com a solução de Rodamina B. .....	45
Figura 10 - Molde de tubo PVC e peças sólidas formadas pela técnica de consolidação por amido. ....	47
Figura 11 - Fluxograma do processo de produção e análise das peças (consolidação por amido). ....	49
Figura 12 - Peças em imersão.....	50
Figura 13 - Método de pesagem da massa imersa. ....	50
Figura 14 - Instrumentação necessária para realização do ensaio fotocatalítico. ....	51
Figura 15 - Reator fotocatalítico. ....	52
Figura 16 - Caixa utilizada para aproximar os béqueres da luz UV.....	53
Figura 17 - Difratoograma de Raios X do ZnO e a identificação dos planos. ....	54
Figura 18 - FTIR do Óxido de Zinco. ....	56
Figura 19 - FTIR da Maizena®. ....	57
Figura 20 - Análise de DSC/TG para o ZnO em atmosfera de Argônio a 10°C.min <sup>-1</sup> . .....	58
Figura 21- Análise de DSC/TG para a Maizena® em atmosfera de Argônio a 10°C.min <sup>-1</sup> . ....	59
Figura 22 - MEA para as peças de 5 mL queimadas em função da composição. ....	61
Figura 23 - MEA para as peças de 6 mL queimadas em função da composição. ....	61
Figura 24 - MEA para as peças de 20 mL queimadas em função da composição. ..	62

Figura 25 - Porosidade aparente das peças de 20 mL queimadas em função da composição. ....	63
Figura 26 - Porosidade aparente das peças de 5 mL queimadas em função da composição. ....	63
Figura 27 - Porosidade aparente das peças de 6 mL queimadas em função da composição. ....	64
Figura 28 - Ensaio Fotocatalítico das peças em 25 mL de corante (embutimento à frio). ....	66
Figura 29 - Ensaio Fotocatalítico das peças de 20 mL em 25 mL de corante. ....	67
Figura 30 - Ensaio fotocatalítico das peças de 5 mL em 25 mL de corante. ....	68
Figura 31 - Ensaio fotocatalítico das peças de 5 mL em 15 mL de corante. ....	69
Figura 32 - Ensaio fotocatalítico das peças de 6 mL em 15 mL de corante. ....	70
Figura 33 - Ensaio fotocatalítico das peças de 5 mL em 15 mL de corante com aproximação da luz ultravioleta. ....	71
Figura 34 - Ensaio Fotocatalítico das peças de 6 mL em 15 mL de corante com aproximação da luz ultravioleta. ....	71
Figura 35 - Peças utilizadas no ensaio fotocatalítico (diâmetro de 20mm e espessura de 9 mm). ....	73
Figura 36 - Espectro de infravermelho das composições estudadas com volume de 20 ml. ....	74
Figura 37 - Peças de 5ml (2º ciclo). ....	87
Figura 38 - Peças de 6ml (2º ciclo). ....	87
Figura 39 - Peças de 5ml (3º ciclo). ....	88
Figura 40 - Peças de 6ml (3º ciclo). ....	88
Figura 41 - Peças de 5ml (4º ciclo). ....	89
Figura 42 - Peças de 6ml (4º ciclo). ....	89
Figura 43 - Peças de 5ml (5º ciclo). ....	90

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Produção têxtil mundial anual de diversos países e percentual no mercado. ....	18
Tabela 2 - Resolução CONAMA que ajuda no controle dos impactos ambientais. .	20
Tabela 3 - Valores do potencial padrão de redução (E*) de espécies oxidantes. ...	25
Tabela 4 - Sistemas mais empregados em Processos Oxidativos Avançados. ....	25
Tabela 5 - Composições das peças fabricadas de 20 mL. ....	47
Tabela 6 - Composições das peças fabricadas de 5 mL. ....	48
Tabela 7 - Composição das peças fabricadas de 6 mL. ....	48
Tabela 8 - Área superficial do ZnO. ....	55
Tabela 9 - Densidade a verde das peças de 5, 6 e 20 mL. ....	60
Tabela 10 - Absorção de água das amostras de 5, 6 e 20 mL. ....	65
Tabela 11 - Retração Diametral das peças de 5 mL e 6 mL. ....	65

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

<b>AA</b>	Absorção de Água
<b>ASTM</b>	<i>American Society for Testing and Materials</i>
<b>ATR</b>	Refletância Total Atenuada (do inglês <i>Attenuated Total Reflectance</i> )
<b>B.E.T.</b>	<i>Brunauer, Emmett and Teller</i> - Técnica de fisissorção de Nitrogênio
<b>BV</b>	Banda de Valência
<b>BC</b>	Banda de Condução
<b>DRX</b>	Difração de Raios X
<b>DSC</b>	Calorimetria Exploratória Diferencial, do inglês <i>Differential Scanning Calorimetry</i>
<b>Dv</b>	Densidade a verde
<b>E<sub>g</sub></b>	Energia de <i>Gap</i>
<b>eV</b>	Eletron-volt
<b>FTIR</b>	<i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i>
<b>MEA</b>	Massa Específica Aparente
<b>PA</b>	Porosidade Aparente
<b>POA</b>	Processo Oxidativo Avançado
<b>RhB</b>	Rodamina B
<b>TG</b>	Termogravimetria
<b>UV</b>	Radiação Ultravioleta
<b>UV - C</b>	Radiação Ultravioleta na região C
<b>UV - Vis</b>	Espectrometria de absorção no Ultravioleta-Visível
<b>ZnO</b>	Óxido de Zinco
<b>TiO<sub>2</sub></b>	Dióxido de titânio

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	12
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	15
2.1	OBJETIVO GERAL.....	15
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	15
<b>3</b>	<b>JUSTIFICATIVA</b> .....	16
<b>4</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	17
4.1	ATIVIDADES INDUSTRIAIS E SEUS IMPACTOS.....	17
<b>4.1.1</b>	<b>Indústrias têxteis e seus corantes</b> .....	18
4.1.1.1	Rodamina B.....	21
<b>4.1.2</b>	<b>Métodos de remoção de corantes</b> .....	22
4.1.2.1	Métodos físico-químicos.....	23
4.1.2.2	Métodos biológicos.....	23
4.1.2.3	Métodos químicos .....	23
4.2	FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA.....	26
<b>4.2.1</b>	<b>Fatores que afetam a fotocatalise</b> .....	29
4.2.1.1	Temperatura.....	29
4.2.1.2	Tempo .....	30
4.3	SEMICONDUCTORES .....	30
<b>4.3.1</b>	<b>Óxido de Zinco (ZnO)</b> .....	31
4.4	TÉCNICAS DE PROCESSAMENTO DE MATERIAIS CERÂMICOS.....	32
<b>4.4.1</b>	<b>Conformação por consolidação por amido (<i>Starch Consolidation</i>)</b> ..	35
4.5	PROPRIEDADE FÍSICA DAS CERÂMICAS .....	36
<b>4.5.1</b>	<b>Densidade a verde (Dv)</b> .....	36
<b>4.5.2</b>	<b>Porosidade aparente, absorção de água e massa específica aparente</b> .....	37
<b>4.5.3</b>	<b>Retração do corpo cerâmico após queima ou tratamento térmico</b> ....	37
<b>4.5.4</b>	<b>Erro associado a cada grandeza analisada</b> .....	38
4.6	CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES FÍSICAS E QUÍMICAS.....	38
<b>4.6.1</b>	<b>Espectroscopia da região do infravermelho (FTIR)</b> .....	38
<b>4.6.2</b>	<b>Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e Termogravimetria (TG)</b> .....	39
<b>4.6.3</b>	<b>Difração de Raios X (DRX)</b> .....	40
<b>4.6.4</b>	<b>Área de superfície Específica (BET)</b> .....	42
<b>5</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	43

5.1	SOLUÇÕES E REAGENTES .....	43
5.2	METODOLOGIA.....	43
5.2.1	<b>Fase A: Caracterização dos materiais precursores .....</b>	<b>43</b>
5.2.2	<b>Fase B: Pprodução das peças através das técnicas de embutimento à frio e colagem (consolidação) por amido.....</b>	<b>44</b>
5.2.3	<b>Fase C: Caracterização física .....</b>	<b>49</b>
5.2.4	<b>Fase D: Ensaios fotocatalíticos.....</b>	<b>51</b>
5.2.5	<b>Fase E: Caracterização das peças de 20ml.....</b>	<b>53</b>
6	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>54</b>
6.1	FASE A: CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS PRECURSORES .....	54
6.1.1	<b>Difratograma de raios X do ZnO.....</b>	<b>54</b>
6.1.2	<b>B.E.T. do ZnO.....</b>	<b>55</b>
6.1.3	<b>FTIR do ZnO e Maizena® .....</b>	<b>55</b>
6.1.4	<b>DSC/TG do ZnO e da Maizena®.....</b>	<b>57</b>
6.2	FASE C: CARACTERIZAÇÃO FÍSICA .....	59
6.2.1	<b>Densidade a verde .....</b>	<b>59</b>
6.2.2	<b>Massa específica aparente (MEA) .....</b>	<b>60</b>
6.2.3	<b>Porosidade aparente (PA).....</b>	<b>62</b>
6.2.4	<b>Absorção de água .....</b>	<b>64</b>
6.2.5	<b>Retração Diametral das peças de 5 mL e 6 mL.....</b>	<b>65</b>
6.3	FASE D: ENSAIOS FOTOCATALÍTICOS .....	66
6.3.1	<b>Peças sintetizadas por embutimento à frio.....</b>	<b>66</b>
6.3.2	<b>Peças sintetizadas por consolidação por amido.....</b>	<b>67</b>
6.3.2.1	Testes iniciais.....	67
6.3.2.2	Elevação dos béqueres no reator fotocatalítico.....	70
6.3.2.3	Número de ciclos realizados .....	72
6.4	FASE E: CARACTERIZAÇÃO DAS PEÇAS DE 20 ML .....	73
7	<b>CONCLUSÃO .....</b>	<b>75</b>
8	<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>76</b>
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>77</b>
	<b>APÊNDICE A .....</b>	<b>87</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Associadas ao desenvolvimento econômico, as intensas atividades humanas contribuem com o aumento da poluição e geração de resíduos no planeta. Um exemplo são as indústrias têxteis, que utilizam corantes altamente estáveis e prejudicam de maneira muito intensa o meio ambiente (ADELEKE *et al.*, 2018; CHAUHAN *et al.*, 2019; SARAVAN *et al.*, 2013). O descarte e destinação correta desses resíduos são problemas que ainda estão longe de serem solucionados por completo (SILVA, 2018). Toda a degradação produzida pelas indústrias e serviços prejudicam a saúde e equilíbrio dos ecossistemas, população e biota; assim, o controle de todo esse sistema é de extrema importância (DEZOTTI, 2008).

Os corantes se enquadram como sendo um dos principais agentes na poluição hídrica, sendo estes altamente tóxicos e carcinogênicos (LIU *et al.*, 2018). As indústrias têxteis eliminam cerca de vinte por cento de todo corante utilizado em tecidos e, com o crescimento desse setor industrial, diversos problemas ambientais começam a se agravar, tais como: emissões atmosféricas, a geração de grande quantidade de resíduos, boa parte classificados como perigosos, e o grande volume de efluente gerado (LOPES *et al.* 2013; XU *et al.*, 2007). Essas substâncias, se descartadas inadequadamente, mesmo quando encontrada em baixas concentrações, poluem e contribuem para a diminuição na atividade metabólica de plantas devido ao bloqueio da luz solar (BOLZON, 2008; BRITES; MACHADO; SANTANA, 2011), podendo também alterar a demanda química de oxigênio (DQO) do ambiente hídrico contaminado (AHMAD *et al.*, 2015).

Uma das maiores dificuldades encontradas pelas estações de tratamento de esgoto, por exemplo, é a remoção da cor, pois os corantes são resistentes à biodegradação, podendo permanecer no meio em questão durante muitos anos (HAO; KIM; CHIANG, 2000). Em geral, essas substâncias são sintetizadas para resistir à degradação da luz solar, aos ataques aeróbicos, ao sabão e à água (SAVIN; BUTNARU, 2008).

Assim, o interesse em estudar novas técnicas que ajudem a diminuir a contaminação dos efluentes industriais é cada vez maior (AKPAN; HAMEED, 2009). Existem vários métodos para o tratamento de corantes. Os processos oxidativos

avançados (POAs) são bastante estudados atualmente, já que métodos de tratamentos convencionais baseados em princípios biológicos e físico-químico são pouco eficientes pois necessitam de tratamentos posteriores para a recuperação dos produtos utilizados. Trata-se da mineralização dos constituintes orgânicos convertendo os contaminantes em substâncias inorgânicas como amônia, gás carbônico e água (ANTONOPOULOU *et al.*, 2014).

Entre os processos oxidativos avançados, destacam-se a fotocatalise, oxidação eletroquímica, reação de Fenton e ozonização. Todos esses processos fundamentam-se na geração de radicais hidroxila  $\text{OH}\cdot$ , altamente reativos e pouco seletivos, promovendo a formação de substâncias inorgânicas menos tóxicas (BYRNE, 2018; SALEH; TAUFIK, 2019).

A fotocatalise heterogênea baseia-se na oxidação química dos poluentes utilizando um semicondutor ativado por irradiação luminosa solar ou artificial (AKPAN, HAMEED, 2009; MELO *et al.*, 2014). A utilização de radiação solar é importante, pois a maior parte dos recursos energéticos que são empregados atualmente é finita (MALATO *et al.*, 2000). Além da radiação solar, os usos de lâmpadas artificiais podem potencializar a geração dos radicais hidroxila; entretanto, apresentam um alto custo financeiro sendo inviável em algumas aplicações (KUO; CHEN, 2012). A pesquisa acerca da utilização da fotocatalise heterogênea aplicada ao tratamento de efluentes têxteis se mostra promissora, uma vez que esse método promove a destruição da molécula do corante, eliminando-o do meio; além disso, a separação posterior do catalisador do meio líquido é simples. (RIBEIRO; TAVARES, 2018).

Muitos catalisadores viáveis economicamente e ambientalmente são estudados como alternativa para geração dos radicais hidroxila  $\text{OH}\cdot$  (BOKARE; CHOI, 2014). Dentre eles, destaca-se o semicondutor de Óxido de Zinco, o qual tem mostrado excelentes resultados na degradação fotocatalítica de diversos corantes (DIAS *et al.* 2016, GONÇALVES *et al.* 2016). Além dele, outros óxidos metálicos sob a forma de pó com tamanho e morfologia de partículas controlados são de grande interesse tecnológico e científico devido à grande área de superfície que apresentam, aumentando a capacidade da atividade fotocatalítica, já que a degradação dos poluentes acontece na superfície do semicondutor (BYRNE; SUBRAMANIAN; PILLAI, 2018; IPEKSAÇ; KAYA, F.; KAYA, C., 2014).

Técnicas químicas, físico-químicas e mecânicas como a Moagem de Alta Energia (MAE) são utilizadas para reduzir o tamanho médio das partículas, de modo a aumentar essa área de superfície e reatividade do material (SURYANARAYANA, 2001). Entretanto, a utilização desses pós é de baixa praticidade se considerado que, uma vez não fixados de maneira correta, os pós semicondutores podem ser arrastados juntamente com o meio durante o processo, comprometendo assim a eficácia da fotoativação. Assim, a produção de peças porosas que possam ser fixadas e que garantam exposições maiores dos compostos orgânicos aos sítios oxidativos vem sendo estudadas.

Desse modo, o desenvolvimento/otimização de técnicas de conformação eficazes para obtenção de peças porosas e de baixo custo é de fundamental interesse para o tratamento de efluentes industriais, foco central desta pesquisa.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Esta pesquisa teve como objetivo investigar e estudar as condições de produção de peças cerâmicas porosas baseadas em Óxido de Zinco produzidas através da técnica de colagem por amido, com subsequente avaliação de suas propriedades físicas e fotocatalíticas.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a) Caracterizar o pó de ZnO comercial utilizado no trabalho através de técnica de difração de Raios X, FTIR, DSC/TG e área superficial específica através de B.E.T;
- b) Avaliar a aplicabilidade das técnicas de embutimento à frio e consolidação por amido na produção de peças porosas de ZnO;
- c) Produzir peças porosas de ZnO pela técnica de conformação por amido mediante diversas composições de amido;
- d) Caracterizar as peças obtidas com diferentes teores de amido, após queima, através de ensaios físicos;
- e) Avaliar o potencial de aplicação das peças porosas de ZnO produzidas na degradação fotocatalítica da Rodamina B;
- f) Determinar o efeito da distância da radiação e do reuso das peças na degradação da Rodamina B.

### 3 JUSTIFICATIVA

Devido ao forte impacto ambiental, óxidos metálicos (em especial o ZnO) estão sendo empregados com bastante sucesso na área de fotocatalise (SEONGPIL, 2014). As propriedades fotocatalíticas de ZnO, com diversas morfologias, vem sendo investigadas e esses estudos revelam que, dependendo das características do corpo acabado – grau de porosidade, distribuição e tamanho de poros, tamanho médio de grãos, formação de heteroestruturas, entre outros – é possível se ter um aumento ou uma diminuição no potencial fotocatalítico do ZnO (SEONGPIL, 2014).

É muito importante que o produto acabado (peça) possua elevada porosidade, para que haja penetração da luz promovendo e otimizando o processo de fotocatalise devido à maior exposição de luz aos sítios ativos; entretanto, o problema da elevada porosidade está associado a um decréscimo na resistência mecânica da peça, podendo levar a uma ruptura prematura desta (STUDART *et al.*, 2006).

Assim, essa pesquisa envolveu o estudo da atividade fotocatalítica de peças sólidas porosas de ZnO obtidas pela técnica de conformação por amido, para o tratamento de águas, de forma a minimizar os impactos ambientais atrelados às atividades industriais e domésticas. As características físicas das peças acabadas aliadas aos resultados de fotocatalise obtidos foram comparados com a literatura, tanto para produtos obtidos por outras rotas de conformação como também com o pó do material (nesse último caso, somente serão comparadas as propriedades fotocatalíticas). Apesar dos resultados de fotocatalise serem normalmente superiores ao se trabalhar com o pó do material devido à maior reatividade e área de superfície do mesmo, a obtenção de elevados valores de degradação utilizando-se de peças porosas é de interesse prático, podendo gerar a produção de peças viáveis econômica e industrialmente.

A busca por soluções para minimizar esses problemas não pode estar limitada a leis e resoluções; é preciso o envolvimento da comunidade como um todo, conciliando o dever do Estado com a responsabilidade empresarial. Nesse ínterim, o papel da Universidade se torna fundamental através da realização de pesquisas voltadas para o desenvolvimento de técnicas e processos que mitiguem os impactos ambientais gerados, contribuindo para a preservação do meio ambiente.

## 4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 4.1 ATIVIDADES INDUSTRIAIS E SEUS IMPACTOS

A má utilização e aproveitamento da água, para uso industrial, doméstico e para a agricultura, acabam gerando muitos problemas com os recursos hídricos em todo o mundo. Grande parte da água extraída para as atividades humanas é utilizada de forma ineficaz, independente da fonte (HASS *et al.*, 2020).

O processo de industrialização mundial provocou uma mudança radical na rotina e nos hábitos da população. A falta de ordenamento adequado com o crescimento das cidades, proporcionou um desenfreado aumento da quantidade de resíduos gerados, provocando sérios problemas ambientais, principalmente nos recursos hídricos (OLIVEIRA, 2016). Além dos recursos hídricos, a poluição do ar e o vazamento de produtos químicos nocivos geraram perda de muitas vidas e tais impactos chamaram atenção do poder público e, principalmente, da sociedade científica para a discussão de alternativas de prevenção de todos esses problemas (POTT; ESTRELA, 2017).

Diante dessas discussões, a partir da década de 1970, começaram a surgir diversas leis e acordos objetivando o equilíbrio entre desenvolvimento econômico e sustentabilidade (POTT; ESTRELA, 2017). A primeira conferência mundial formada foi em Estocolmo e é conhecida mundialmente como um marco na proteção do meio ambiente, debatendo a relação entre o homem e o ambiente.

Os últimos anos foram marcados pela criação de leis e resoluções estabelecidas pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) em conjunto com o ministério do Meio Ambiente, com o intuito de minimizar impactos ambientais no Brasil. O CONAMA foi criado através da Política Nacional do Meio Ambiente, cujo objetivo foi criar essas resoluções normativas, definindo limites máximos de emissão de poluentes pelas indústrias.

#### 4.1.1 Indústrias têxteis e seus corantes

O mercado têxtil é um dos mais movimentados e ativos e está sempre inovando em produtos e serviços. Sua movimentação gera cerca de 330 bilhões de dólares ao ano (BEZERRA *et al.*, 2014).

Cerca de 70% da produção mundial de produtos têxteis e confecções encontra-se na Ásia, sendo 54% da produção mundial de têxteis e 49,7% de confecções está presente apenas na China, segundo dados levantados no ano de 2013 (LAFIS, 2017). No Brasil, este setor está presente há quase 200 anos e enquadra-se na quinta posição na produção de têxteis, sendo responsável pelo emprego de cerca de 16,7% de toda população perdendo, apenas, para o setor de bebidas e de alimentos. A Tabela 1, apresenta a distribuição da produção têxtil mundial de diversos países e percentual no mercado.

Tabela 1 - Produção têxtil mundial anual de diversos países e percentual no mercado

País	Produção Anual (x 1000 ton)	Percentual no Mercado (%)
China/ Hong Kong	41.152	54,0
Índia	6.299	7,9
Estados Unidos	5.000	6,3
Paquistão	3.230	4,0
Brasil	2.143	2,7
Indonésia	1.945	2,4
Taiwan	1.861	2,3
Turquia	1.527	1,9
Coreia do Sul	1.445	1,8
Bangladesh	1.014	1,3

Fonte: Adaptado de ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA TÊXTIL E DE CONFECÇÃO (2015).

Os processos industriais desse setor utilizam grandes quantidades de água e, além disso, geram diferentes resíduos com grande complexidade química (PIZATO *et*

*al.*, 2016). Existem 8 mil tipos de corantes têxteis, com mais de 700 mil toneladas de produção anual no mundo (MOURA, *et al.*, 2015).

Estima-se que a indústria têxtil despeje cerca de 200 mil toneladas de corantes em corpos hídricos devido à ineficiência existente nos processos de tingimento de algumas indústrias (OGUGBUE; SAWIDIS, 2011), o que se traduz em um elevado nível de contaminação (ABITI; 2018, LIBERATTI *et al.*, 2014). Os efluentes têxteis apresentam elevado teor de componentes complexos; dentre eles, sais, dispersantes, corantes sintéticos e contribuem para a poluição dos recursos hídricos dificultando a ação de raios solares nesses ecossistemas. Tal situação afeta a fotossíntese e poder agir de maneira cancerígena (CHICATTO *et al.* 2018; PAULINO; ARAÚJO; SALGADO, 2015).

A arte do tingimento de tecidos teve início a milhares de anos e hoje em dia, consiste em várias etapas definidas de acordo com a natureza de cada fibra. A fixação do corante à fibra é feita por reações químicas envolvendo ligações iônicas, de Van der Waals, de hidrogênio e covalentes (GUARATININI; ZANONI, 2000). Os efluentes têxteis são altamente coloridos devido a presença de corantes que não são fixados a fibra durante o seu processo de tingimento. Estes, quando lançados em ecossistemas aquáticos, prejudicam a qualidade do meio afetando de maneira muito significativa a flora e a fauna (GUARATININI; ZANONI, 2000).

No Brasil, a Resolução CONAMA n° 357/2005 proíbe a presença de corantes nas águas doces. Apesar da resolução restritiva, o que se pode observar em todas as partes do país são indústrias têxteis descartando resíduos sem nenhum cuidado e sem nenhuma punição. Apesar de todos os impactos negativos, a indústria de corantes dedica grande esforço para atender todas as leis de proteção ambiental. Porém o processo de aplicação da tintura ainda apresenta muitos problemas uma vez que, a maioria das indústrias são de porte pequeno e isso acaba dificultando a fiscalização (GUARATININI; ZANONI, 2000). A Tabela 2 cita algumas resoluções CONAMA e sua finalidade.

Tabela 2 - Resolução CONAMA que ajuda no controle dos impactos ambientais

<b>Resolução</b>	<b>Disposição</b>
CONAMA n° 01/1986	Dispõe sobre procedimentos relativos a Estudo de Impacto Ambiental.
CONAMA n° 237/1997	Dispõe sobre os procedimentos e critérios utilizados no licenciamento ambiental, bem como as atividades e empreendimentos sujeitos ao licenciamento ambiental.
CONAMA n° 357/2005	Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes
CONAMA n° 430/2011	Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes.

Fonte: Adaptado de CONAMA (2002).

De modo geral, a grande concentração de contaminantes nas águas não é totalmente removida pelos tratamentos convencionais baseados em princípios biológicos e físico-químicos (CSERHATI; FORGACS; OROS; 2004; LOAIZA-AMBULUD, 2014). Tratamentos que envolvem transferência de fase como filtração e precipitação, dentre outros, é uma categoria de técnicas físicas que são bastante utilizadas, porém a maioria dessas técnicas necessita de tratamentos posteriores para a recuperação dos produtos utilizados (ANTONOPOULOU *et al.*, 2014). Também existem métodos baseados em biodegradação para o tratamento de corantes (AKPAN e HAMEED, 2009). Esses métodos são microbiológicos e enzimáticos e tem tido resultados positivos para esse fim (BRITES; MACHADO; SANTANA, 2011). Porém, uma das dificuldades desses métodos é a geração de produtos mais tóxicos que os resíduos de partida e seu longo tempo de tratamento, que muitas vezes inviabilizam o processo.

O estudo envolvendo técnicas para o tratamento dessas águas é de extrema importância visto que há o acúmulo desses poluentes nos sistemas hídricos (RIBEIRO; FERREIRA; LABRINCHA, 2005). Porém, é difícil definir um procedimento

específico pois cada composto apresenta uma cinética de degradação e uma composição química diferente (OLIVEIRA, 2016).

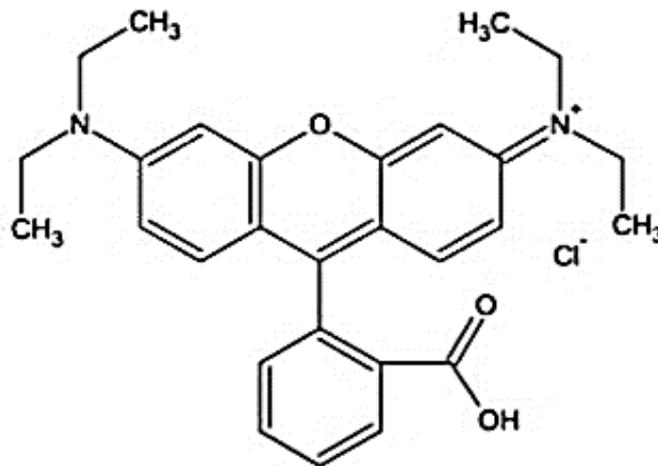
Os corantes podem ser classificados de acordo com o método de fixação na fibra ou pela estrutura química. Assim, possuem oito tipos básicos: Corantes catiônicos, básicos, azoicos, dispersos, diretos, sulfurosos, reativos e corantes à cuba (ZANONI; YAMANAKA, 2016). Os corantes catiônicos são muito utilizados nos processos que envolvem o tingimento, entre eles, encontra-se o corante Rodamina B.

#### 4.1.1.1 Rodamina B

A Rodamina B (RhB) é um corante catiônico utilizados nas indústrias têxteis e na produção de cartuchos usados em impressoras (BHATTACHARYYA; SENGUPTA; SARMA, 2014). A presença desse corante em recursos hídricos provoca problemas ambientais como, também, na saúde pública pois apresenta elevada toxicidade e baixa taxa de degradação, provocando irritações na pele com grande potencial carcinogênico (CHENG; LI; LIU, 2017).

A Rodamina B apresenta fórmula química  $C_{28}H_{31}N_2O_3Cl$  (Figura 1). Em sua estrutura são encontrados anéis aromáticos (responsáveis pela coloração violeta quando exposto em solução), amina, alceno, éter, ácido carboxílico e um grupo de sal de amônio (FERREIRA *et al.*, 2017). A presença desses anéis aromáticos em sua estrutura permite a absorção de luz nos comprimentos de onda na faixa de luz visível (MACEDO, 2012). A estrutura está representada na Figura 1.

Figura 1 – Fórmula estrutural da Rodamina B

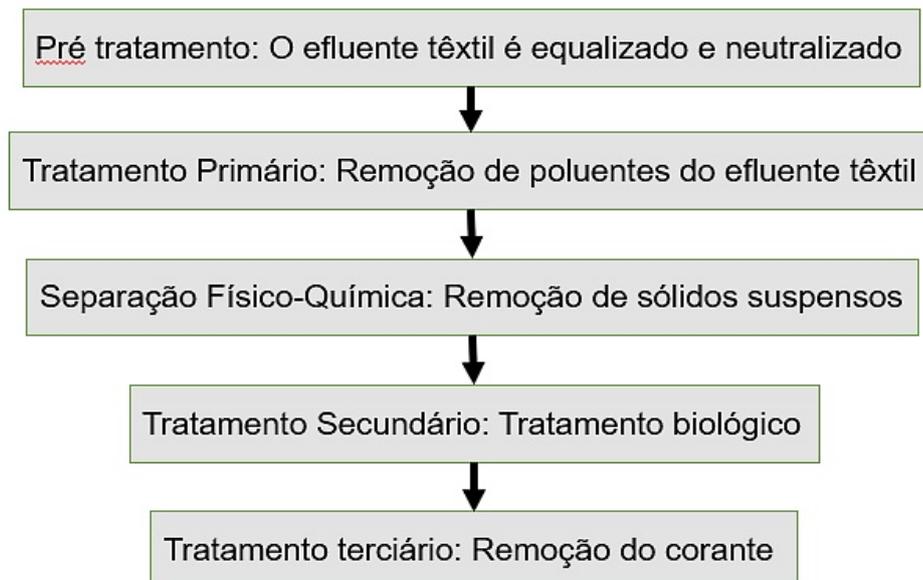


Fonte: Adaptado de ALMEIDA E SILVA *et al.* (2017).

#### 4.1.2 Métodos de remoção de corantes

Até meados dos anos 90, utilizava-se tecnologias de tratamento terciário para remoção dos corantes nos meios, também chamado de método tradicional de remoção de corantes (Figura 2); porém, devido seu alto custo de manutenção e operação, o uso desse método nas indústrias foi diminuindo e interrompido (KATHERESAN; KANSEDO; LAU, 2018).

Figura 2 - Método tradicional de remoção de corantes oriundos de indústrias têxteis



Fonte: Adaptado de KATHERESAN; KANSEDO; LAU, (2018).

Atualmente os métodos de tratamento desses efluentes são classificados em três categorias: físico-químicos, biológicos e químicos (YAGUB *et al.*, 2014).

#### 4.1.2.1 Métodos físico-químicos

Os métodos físico-químicos mais utilizados como pré ou pós tratamento de remoção de corantes são: separação por membrana, coagulação e floculação, adsorção e oxirredução (KARTHIK *et al.*, 2014; MALIK *et al.*, 2012).

Os mais utilizados no processo de remoção de cor são os métodos de coagulação e floculação, devido a eficiência e a simplicidade dos métodos (KATHERESAN; KANSEDO; LAU, 2018., 2018).

Esses métodos possuem desvantagens econômicas, visto que possuem altos custos de operação e solicitam grande quantidade de energia e elevada geração de lodo químico (SARATALE *et al.*, 2011).

#### 4.1.2.2 Métodos biológicos

Os métodos biológicos podem ser classificados pela presença de oxigênio no processo, em aeróbicos e anaeróbicos, podendo empregar diferentes micro-organismos incluindo bactérias e fungos. São métodos que não apresentam custo elevado de operação.

Os processos biológicos apresentam uma faixa muito estreita de condições ótimas (temperatura e pH) para a degradação de matéria orgânica por parte dos seres vivos (TEIXEIRA; JARDIM, 2004).

#### 4.1.2.3 Métodos químicos

Os Processos Oxidativos Avançados (POAs), oxidação química, ozonização, irradiação fotoquímica e ultravioleta e processos eletroquímico são os principais métodos químicos utilizados na remoção de corantes (KATHERESAN; KANSEDO; LAU, 2018).

Ao contrário dos métodos tradicionais, os métodos químicos apresentam uma alta velocidade de degradação dos poluentes. Além disso, é possível atuar em uma grande quantidade de compostos, apresentando uma baixa seletividade (ANTONOPOULOU *et al.*, 2014; FIOREZE; SANTOS; SCHMACHTENBERG, 2014). Dentre os métodos químicos citados, será dada ênfase aos POAs, objeto de estudo desta pesquisa.

Nos POAs pode ocorrer a mineralização dos constituintes orgânicos (GIRALDI *et al.* 2011); ou seja, ocorre a conversão dos contaminantes em substâncias inorgânicas como amônia, gás carbônico e água, levando a uma redução de toxicidade do sistema.

Vale observar que, embora a maioria dos produtos de degradação dos POAs sejam contaminantes inorgânicos, podem ocorrer formação de produtos mais tóxicos e menos biodegradáveis do que os compostos originais.

Os POAs estão em constante aperfeiçoamento. Atingem a degradação de espécies orgânicas a partir da ação de radicais hidroxila ( $\text{HO}^*$ ). A eficácia desse processo depende da geração desses radicais livres reativos. As principais características desses radicais são (OPPENLÄNDER, 2007):

- Reagente não seletivo
- Tempo de vida curto
- Poderoso oxidante com alto poder de reação
- Onipresente na natureza
- Fácil de produzir
- Caráter eletrofílico
- É possível controlar a cinética da reação

A produção do radical hidroxila pode ocorrer tanto com o uso de agentes oxidantes como o ozônio ( $\text{O}_3$ ) e peróxido de hidrogênio, quanto por radiação (TARR, 2003; OLIVER *et al.* 2000). Pode ser formado também por oxidação eletroquímica ou ultrassom (AZBAR *et al.*, 2004). O radical hidroxila oxida o produto orgânico por abstração de hidrogênio, dando origem ao radical orgânico ( $\text{E}^\circ$ ), que logo após, ao adicionar oxigênio, forma o radical orgânico peróxido. Assim, ocorre o início das reações em cadeia por esses intermediários, gerando então os radicais secundários, intermediários mais oxidados. Então, após várias etapas, na presença de oxigênio,

são produzidas substâncias inorgânicas como água, dióxido de carbono, sais orgânicos, entre outros (PIGNATELLO; OLIVEROS; MACKAY, 2006).

O radical hidroxila apresenta um superior potencial padrão de redução ( $E^*$ ) ao se comparar com outras espécies oxidantes (Tabela 3). Com isso, é possível mineralizar uma grande faixa de espécies orgânicas. Os POA's são divididos entre homogêneos e heterogêneos. Suas principais diferenças estão evidenciadas na Tabela 4.

Tabela 3 - Valores do potencial padrão de redução ( $E^*$ ) de espécies oxidantes

<b>Espécie</b>	<b><math>E^*</math> (V)</b>
Radical Hidroxila, HO $\cdot$	+2,80
Ozônio, O $_3$	+2,07
Peróxido de Hidrogênio, H $_2$ O $_2$	+1,77
Hipoclorito, ClO $^-$	+1,43
Radical Peridroxil, HO $_2\cdot$	+1,42
Cloro, Cl $_2$	+1,36
Oxigênio, O $_2$	+1,23

Fonte: Adaptado de SHIN *et al.* (2008).

Tabela 4 - Sistemas mais empregados em Processos Oxidativos Avançados

<b>Processo</b>	<b>Homogêneo</b>	<b>Heterogêneo</b>
<b>Com radiação</b>	O $_3$ /UV	Fotocatálise heterogênea
	H $_2$ O $_2$ /UV	
	O $_3$ /H $_2$ O $_2$ /UV	
	Foto-Fenton	
<b>Sem radiação</b>	O $_3$ /HO $^-$	O $_3$ /Catalisador
	O $_3$ /H $_2$ O $_2$	
	Reativo de Fenton	

Fonte: Adaptado de SOUZA (2010).

Nos sistemas heterogêneos são usados catalisadores sólidos. Quando não é usada radiação no sistema utiliza-se, junto com os catalisadores, ozônio como agente oxidante para decomposição dos compostos. Após a adição de ozônio, ocorre a formação dos radicais hidroxila. Nos sistemas homogêneos a luz degrada diretamente o composto orgânico. Esse tipo de sistema é dado por fotólise direta.

Embora esse método apresente grandes vantagens como mineralização total dos poluentes, forte poder oxidante e eficiência, a sua aplicação em larga escala gera desvantagens como o elevado operacional que envolve as fontes de energia UV e custo dos reagentes (GALINDO; JACQUES; KALT, 2001).

## 4.2 FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

A utilização de fotocatalise heterogênea em pesquisas envolvendo descontaminação foi publicada pela primeira vez em 1983 (PRUDEN; OLLIS, 1983). A partir daí muitas pesquisas foram desenvolvidas para o entendimento do princípio fotocatalítico. A fotocatalise heterogênea é dividida em cinco etapas, descrita a seguir. (FOX; DULAY, 1993):

- (1) Transferência dos reagentes do fluido para a superfície do catalisador
- (2) Adsorção de pelo menos um dos reagentes
- (3) Reação na fase adsorvida
- (4) Dessorção dos produtos
- (5) Remoção dos produtos da região da interface

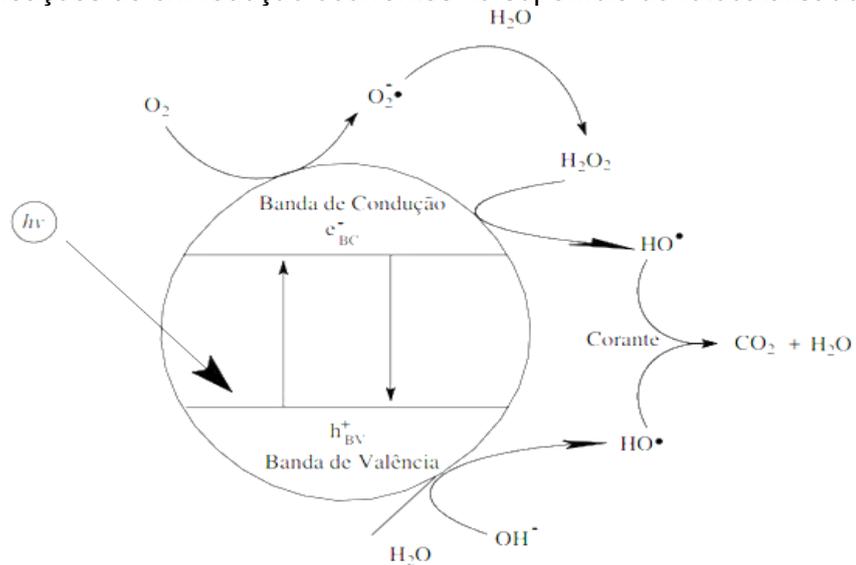
Através da técnica ocorre a ativação de um semicondutor (ZnO, por exemplo) por uma luz que pode ser artificial ou até mesmo a solar. As reações fotocatalíticas ocorrem na etapa 3. O material semicondutor apresenta uma banda de valência (BV) e uma banda de condução (BC). A região entre elas é chamada de "*band gap*". Quando um fóton é absorvido com uma energia maior que a energia do *band gap*, o elétron presente na banda de valência passa para a banda de condução gerando, assim, uma lacuna (h+) na banda de valência e de um excesso de elétrons na banda de condução. A energia necessária para promover um elétron de BV para BC é chamada de energia de *gap* (Eg).

É na formação desses pares elétrons-lacunas que se torna possível a ocorrência de reações de oxirredução. Nessas colunas são encontrados potenciais bastante positivos como +2,0 e +3,5V. A Figura 3 mostra o esquema de uma partícula de semicondutor em um processo fotocatalítico.

Uma vez que os elétrons excitados da BC e as vacâncias da BV são separados eles podem seguir caminhos como (HOFFMANN *et al.*, 1995):

- Ficam presos em estados metaestáveis
- Se recombinam e dissipam a energia recebida na forma de calor
- Reagem com espécies químicas adsorvias na superfície do semicondutor através de reações de oxirredução.

Figura 3 – Reações de oxirredução ocorrentes na superfície do fotocatalisador

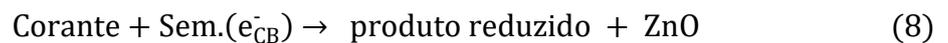
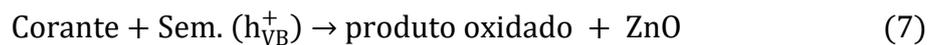
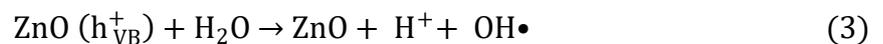
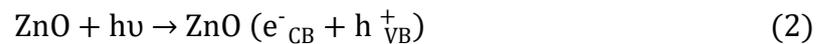


Fonte: Adaptado de BOLZON *et al.* (2007)

A maior limitação da fotocatalise heterogênea é a recombinação entre as vacâncias ( $h^+$ ) e os elétrons ( $e^-$ ) de banda, pois isso reduz a eficiência quântica do processo. Quando ocorre a recombinação, esse elétron volta para a banda de valência dissipando sua energia em forma de calor ou de luz, conforme mostrado na Equação 1 (CERVANTES; ZAIA; SANTANA, 2009):



Quando são formados potenciais bastante positivos, esses geram radicais HO• a partir das moléculas de água adsorvidas na superfície desse semiconductor (Equações 2 a 4). Esses radicais formados podem oxidar o contaminante orgânico (equações 5 a 8). A eficiência da fotocatalise depende da competição entre o processo de retirada do elétron da superfície do catalisador e o processo de recombinação do par lacuna/elétron que tem como resultado a liberação de calor (NOGUEIRA; JARDIM, 1998).



O mecanismo de degradação não acontece somente através do radical OH, mas também em espécies radicalares derivadas de oxigênio como O<sub>2</sub>•, HO<sub>2</sub>• (NOGUEIRA; JARDIM, 1998).

Uma característica positiva em relação ao princípio de fotocatalise heterogênea é a possibilidade da utilização de luz solar para a ativação do semiconductor em questão.

As espécies reativas geradas nas reações de oxirredução, como o OH•, interagem com os compostos orgânicos e os mineralizam. Pode ser formado subprodutos de reação com base na interação direta entre o corante e o semiconductor, todavia, tais subprodutos tendem a ser mineralizados na sequência pelos radicais oxidantes formados (AKPAN; HAMEED, 2009).

A principal limitação desse processo é a utilização de catalisadores em suspensão que dificulta a sua recuperação no final do processo. Uma alternativa viável é o estudo sobre os métodos de imobilização dos semicondutores, fibras de carbono ativado, alginato de cálcio, sílicas e argilas, quitosana (SRAW *et al.*, 2018;

SZCZEPANIK, 2017). Além disso, as sínteses de peças porosas também são alternativas promissoras para reutilização dos fotocatalisadores.

#### **4.2.1 Fatores que afetam a fotocatalise**

Os processos fotocatalíticos sofrem muitas influências, como a intensidade e o tipo de luz utilizada no processo, a quantidade do fotocatalisador, o tempo de irradiação, o pH do meio, a presença de agentes oxidantes e a concentração do substrato a ser degradado (KARIMI; ZOHOORI; YAZDANSHENAS, 2014). Na literatura, encontram-se diversas pesquisas que mostram os efeitos de todas essas variáveis na degradação de compostos.

##### **4.2.1.1 Temperatura**

Ao aumentar a temperatura, há um aumento considerável na colisão entre as moléculas, melhorando a taxa de degradação fotocatalítica (EVGENIDOU; FYTIANOS; POULIOS, 2005). Porém, esse mecanismo sozinho não é suficiente para garantir o aumento da degradação e atribui uma maior importância à maior energia das moléculas, atingindo de maneira mais fácil a energia de ativação das reações de degradação (BARAKAT *et al.*, 2011). Assim, a colisão e o aumento da energia das moléculas são responsáveis pela melhor degradação fotocatalítica quando ocorre um aumento da temperatura do meio.

A melhor faixa de temperatura para testes fotocatalíticos está entre 20 °C e 80 °C. A própria absorção da radiação pelos elétrons e a recombinação, que libera energia, ajuda a temperatura do meio chegar nessa faixa de temperatura (HERRMANN, 2010). Muitos reatores de fotocatalise contam com um sistema de resfriamento para obter um melhor controle de temperatura. Uma vez que essa temperatura é elevada a um valor maior que 80 °C, a eficiência da fotocatalise é reduzida pois há uma elevação na taxa de recombinação e a dessorção dos compostos adsorvidos (GAYA; ABDULLAH, 2008).

#### 4.2.1.2 Tempo

Durante a fotocatalise, quanto maior o tempo, maior a degradação de compostos orgânicos. Na literatura encontram-se pesquisas envolvendo tempos longos, de muitos dias, bem como tempos curtos de 2 minutos. Porém essa eficiência na remoção dos corantes depende de outras condições como a concentração do corante, do catalisador e o pH (BERGAMONTI *et al.*, 2019).

Geralmente, o tempo necessário para a mineralização dos corantes é maior que o tempo para que ocorra a redução da absorvância. Com a formação dos radicais hidroxila, ocorre a destruição dos grupos cromóforos dos corantes e, conseqüentemente, há a perda da cor e das características do corante. Entretanto, para que ocorra completa degradação do corante é necessária uma grande quantidade de radicais hidroxila no meio. Durante o processo de fotocatalise podem ser formados compostos intermediários e, muitas vezes, esses compostos podem ser mais difíceis de serem degradados, necessitando de tempos muito maiores (BERGAMONTI *et al.*, 2019).

### 4.3 SEMICONDUTORES

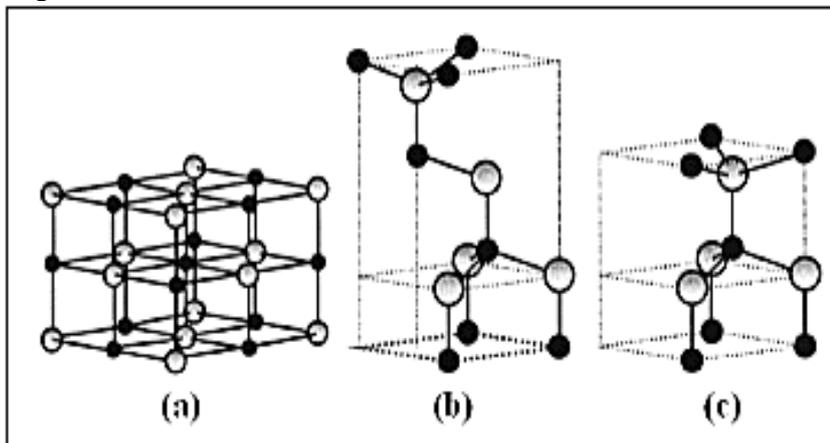
Semicondutores são substâncias conhecidas pela sua estrutura de bandas composta por uma banda de valência (BV) totalmente preenchida por elétrons e uma banda de condução (BC) desprovida dos mesmos. Entre essas duas bandas existe o *band gap*. A quantidade de energia necessária para o elétron migrar da BV para a BC corresponde à diferença entre essas duas bandas (YAN *et al.*, 2013). Esses materiais apresentam uma condutividade intermediária encontrando-se entre os materiais isolantes e os condutores. A literatura aponta diferentes pesquisas envolvendo semicondutores em processos fotocatalíticos, tais como, TiO<sub>2</sub>, ZnO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Entre todos os semicondutores, o TiO<sub>2</sub> é o fotocatalisador mais utilizado na degradação de compostos orgânicos (LIMA *et al.*, 2014). A comunidade científica vem publicando pesquisas envolvendo diferentes e alternativos semicondutores com o propósito de melhorar, ainda mais, a degradação de compostos nocivos à saúde humana e o meio ambiente.

### 4.3.1 Óxido de Zinco (ZnO)

O Óxido de Zinco é encontrado de forma natural no mineral zincita. Ele é transparente à luz visível (encontrado nas classes dos óxidos condutores transparentes-TCO) e é condutor de eletricidade (JANOTTI, 2009). Comercialmente, é um pó de coloração branca, cristalino e fino, com densidade igual a  $5,6 \text{ g.cm}^{-3}$  (BARROS, 2006). É um óxido iônico que apresenta caráter anfótero (DIAS, 2006). É um semicondutor intrínseco de “*gap*” direto de 3,37 eV e possui boa mobilidade eletrônica (WANG; HERRON, 1987).

As estruturas cristalinas de ZnO mais comuns são do tipo wurtzita, blenda de Zinco e sal de rocha. Entre essas três possibilidades, a mais comum e estável termicamente é a fase wurtzita (ÖZGUR *et al.*, 2005). Essa estrutura é um arranjo tetraédrico de  $\text{ZnO}_4$  com camadas que são ocupadas pelo Zinco que se alternam com camadas ocupadas por átomos de oxigênio. Na Figura 4 estão representadas tais estruturas.

Figura 4 - Estruturas cristalinas do ZnO



Fonte: Adaptado de ÖZGUR *et al.* (2005).

Legenda: a) Sal de rocha;  
b) Blenda de Zinco;  
c) Wurtzita.

As propriedades do Óxido de Zinco são fortemente dependentes da estrutura e da morfologia em que se encontra. Então, estabelecer o controle do processamento do material é de extrema importância na exploração de todo seu potencial para diversas aplicações (WANG, 2004).

O ZnO vem sendo estudado para substituir o TiO<sub>2</sub>, por ter um processo de fotodegradação semelhante e por ser um semiconductor barato (BYRNE; SUBRAMANIAN; PILLAI, 2018). É uma substância muito abundante, apresenta uma natureza não tóxica, baixa temperatura de cristalização e simplicidade de síntese. A principal característica que mantém o ZnO em vantagem com o TiO<sub>2</sub> é sua absorção em uma fração maior de espectro UV (MAHMOUD; FOUAD, 2015). Entretanto sua absorção de radiação na faixa de luz visível é limitada, levando a uma baixa eficiência fotocatalítica (LEE *et al.*, 2016). O Óxido de Zinco apresenta maior eficiência na geração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, maior número de sítio ativos, maiores taxas de reação e mineralização e alta reatividade superficial. Portanto, o ZnO surge como um catalisador muito eficiente na descontaminação de efluentes aquosos (ELAMIN, 2013).

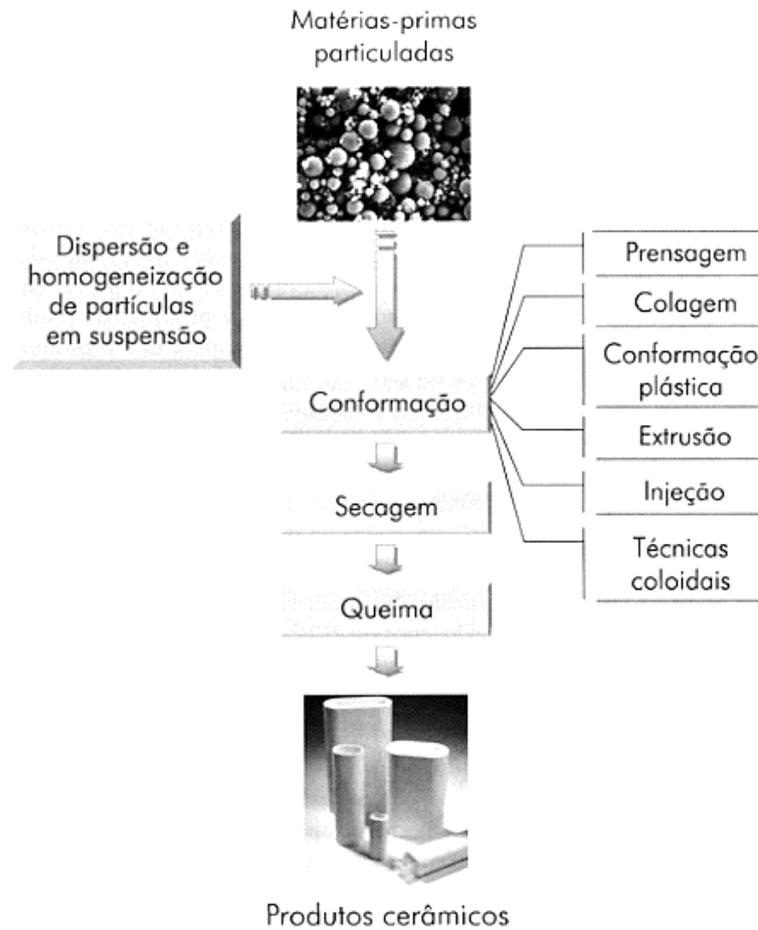
Apesar das pesquisas listarem muitos benefícios do ZnO em relação ao TiO<sub>2</sub>, o Óxido de Zinco é susceptível à fotocorrosão e isso é um problema quando se trata de uma aplicação extensiva (KUMAR; RAO, 2015).

Semicondutores como o ZnO tem sido aplicado como fotocatalisadores heterogêneos por serem conformados facilmente no estado sólido, o que é um fator importante na recuperação desse e aplicação em novos ciclos de processo. Essa característica é muito importante quando se trata de custos industriais.

#### 4.4 TÉCNICAS DE PROCESSAMENTO DE MATERIAIS CERÂMICOS

As etapas típicas do processamento de materiais cerâmicos ocorrem geralmente a partir de sistemas particulados, como indicado na Figura 5.

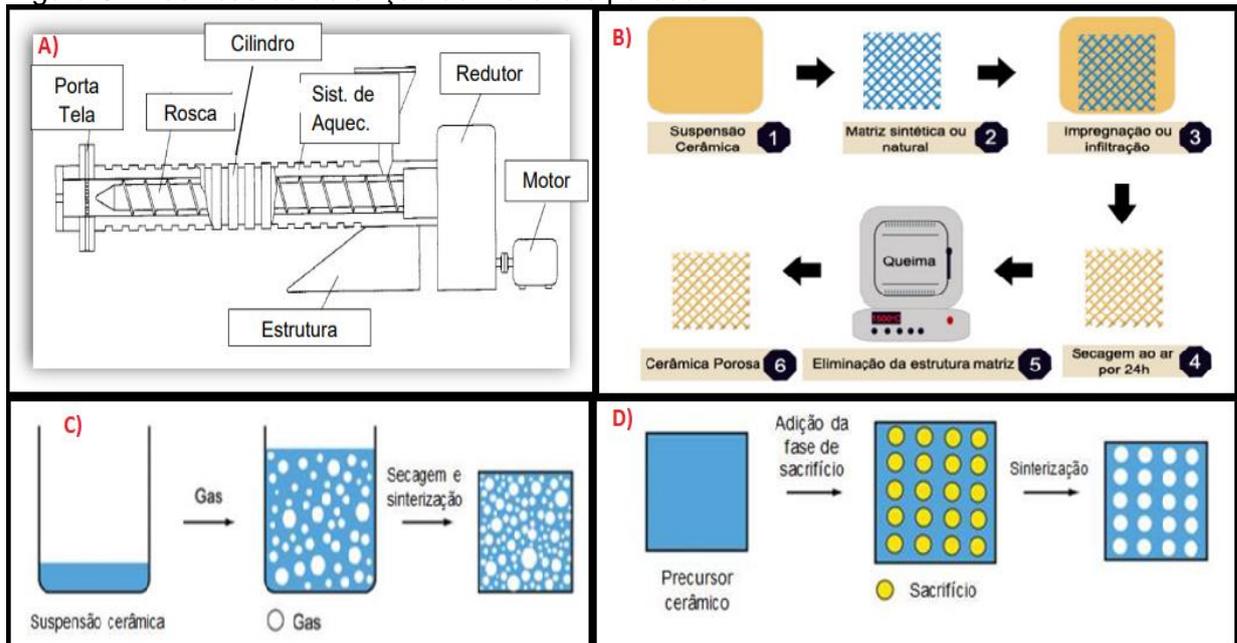
Figura 5 - Principais etapas do processamento dos materiais cerâmicos



Fonte: Adaptado de OLIVEIRA *et al.* (2000).

Entretanto, para a produção de cerâmicas porosas, nem todas as técnicas de conformação indicadas na Figura 5 podem ser utilizadas; muitas delas levam à obtenção de corpos densos. Para a produção de peças porosas, as principais técnicas de conformação utilizadas são a extrusão, o método de réplica, técnica de inserção gasosa, prototipagem rápida e técnica de fase de sacrifício, como indicadas na Figura 6 (STUDART, *et al.*, 2006).

Figura 6 - Técnicas de obtenção de materiais porosos



Fonte: Adaptado de CARDOZA GALDÁMEZ (2002), SANTOS (2010), STUART *et al.* (2006)

Legenda: a) Extrusão;  
 b) Método de Réplica;  
 c) Técnica de inserção gasosa;  
 d) Técnica de fase de sacrifício.

Além das técnicas citadas, outra técnica vem sendo estudada com a finalidade de se obter corpos porosos: a conformação por consolidação por amido (“*Starch Consolidation*”). Dentre as técnicas citadas, será dada ênfase à consolidação por amido, objeto de estudo desta pesquisa.

A presença de poros em cerâmicas forma estruturas com baixa densidade, que apresentam baixa condutividade térmica e elétrica, alta permeabilidade, melhor resistência ao choque térmico e elevada área de superfície. Determinadas aplicações de materiais cerâmicos tratam os poros como negativos, não sendo uma característica vantajosa, já que contribuem para a diminuição de propriedades mecânicas em geral; porém, em muitas outras aplicações, quando existe um controle adequado dos seus tamanhos, tipos e distribuição, os poros podem trazer muitos benefícios, como é o caso de aplicações em filtros, isolantes acústicos, térmicos, entre outros (STUART, *et al.* 2006).

Para ocorrer a otimização de propriedades em um material é necessário escolher o melhor método de obtenção e ficar atento às condições de operação. As propriedades do material acabado dependem dessas condições de operação e da

técnica de conformação escolhida. Cada método tem uma vantagem e uma desvantagem específica e todos eles têm usos potenciais (DUTRA; PONTES, 2002).

#### **4.4.1 Conformação por consolidação por amido (*Starch Consolidation*)**

A conformação por consolidação por amido (SC) baseia-se nas propriedades fundamentais do amido e na capacidade dessa substância formar gel em água. Essa característica proporcional o seu uso como elemento formador de poros ou como ligante (LYCKFELDT; FERREIRA, 1998). Nessa pesquisa que envolve o uso do amido para criar porosidade em peças cerâmicas, foi utilizado o amido de milho (Maizena®).

É extremamente importante conhecer o comportamento geral do amido, que é um dos principais componentes da maioria dos vegetais desempenhando o papel de reserva de carboidratos (MINATTI, 2004). Apesar de ser uma técnica relativamente nova, apresenta um grande potencial de aplicações em diferentes ramos da ciência (LEMOS, 2000; CAMPOS 2001; GREMILLARD; CASADE, 2006).

Os amidos podem ser separados em três grupos:

- Cereais comuns: milho, arroz, trigo e sorgo)
- Raízes (batata-doce, mandioca), tubérculos (batata), cernes (sagu) e rizomas (araruta)
- Amidos híbridos cujas propriedades físicas são similares aos amidos de raízes.

O amido tem a capacidade de engrossar, aderir, gelatinizar e formar filmes, tornando-o altamente utilizado (ALMEIDA, 2003; GREGOROVÁ; PABST; BOHACENKO, 2006). Em temperaturas abaixo de 50 °C o amido é insolúvel em água. Essa característica permite seu processamento sem impactos na sua estrutura em temperatura ambiente. Porém, à medida em que a temperatura vai aumentando, quando atinge a temperatura de gelatinização, os grãos de amido, que estão suspensos em água, começam a formar soluções viscosas. Isso acontece devido ao rompimento das ligações de hidrogênio mais fracas entre as cadeias de amilose e de amilopectina. A temperatura de gelatinização é uma faixa específica para diferentes tipos de amido (MUNHOZ, 2004; PARKER; RING, 2001).

Para formar peças porosas cerâmicas a partir dessa técnica, a mistura totalmente homogênea de pós cerâmicos e amido são colocados em moldes e levados para o processo de secagem a temperaturas entre 55 °C e 80 °C. Nessa faixa de temperatura ocorre o crescimento das partículas de amido pois o mesmo absorve a água presente na solução. Então começa a aglomeração das partículas cerâmicas e, portanto, conformação de um sólido. Após esse processo de secagem o corpo é retirado do molde (LYCKFELDT; FERREIRA, 1998).

Muitas vezes, para manter a suspensão estável, é necessário utilizar um defloculante. O seu uso permite obter suspensões com teores de sólidos mais elevados; entretanto, o aumento do teor de sólidos dificulta a estabilização da suspensão, uma vez que as forças repulsivas necessárias para superar as forças de atração entre as partículas precisam ser maiores que em suspensão com menor teor de sólidos. Assim, a utilização de dispersantes como defloculantes auxilia a diminuição do tempo de agitação e uma melhor homogeneização.

#### 4.5 PROPRIEDADE FÍSICA DAS CERÂMICAS

##### 4.5.1 Densidade a verde (D<sub>v</sub>)

A densidade verde (D<sub>v</sub>) é dada pela relação existente entre a massa (m) e o volume (v) do material já conformado (peça a verde), representada na Equação 9.

$$D_v \left( \frac{g}{cm^3} \right) = \frac{m}{V} \quad (9)$$

A Equação 9 só é válida para materiais que apresentam uma única substância. Quando é usada a técnica de colagem por amido, por exemplo, a Equação 9 se torna inválida, visto que agora apresentam-se dois materiais diferentes. Assim, para esses tipos de materiais, a densidade a verde é calculada pela Equação 10 (SALLES, 2008; CABRAL, 2012; MEDEIROS, 2016).

$$D_v \left( \frac{g}{cm^3} \right) = \frac{1}{\frac{x_a}{\rho_a} + \frac{x_b}{\rho_b}} \quad (10)$$

em que,  $X_a$  e  $X_b$  correspondem às frações mássicas dos componentes da mistura e  $\rho_a$  e  $\rho_b$  correspondem as densidades teóricas dos materiais avaliados.

#### 4.5.2 Porosidade aparente, absorção de água e massa específica aparente

As medidas de Porosidade Aparente (PA), Absorção de Água (AA) e Massa Específica Aparente (MEA) estão de acordo com a Norma ASTM C20-00 e relacionadas ao Princípio de Arquimedes, o qual baseia-se em um corpo de massa ( $m$ ) submerso parcialmente ou totalmente em um fluido de densidade ( $\rho$ ), que sofre uma força que é direcionada de baixo para cima, cuja intensidade é igual ao peso do fluido que foi deslocado pelo corpo (tanto o corpo quanto o fluido estão em equilíbrio estático). O empuxo depende apenas da densidade e do volume do corpo, e não depende do material que o corpo submerso é constituído (HALLIDAY; RESNICK; KRANE, 1996).

A porosidade aparente (PA), a massa específica aparente (MEA) e a absorção de água (AA), são calculadas através das Equações 11, 12 e 13. Todas as medidas foram realizadas por uma balança analítica, assumindo o valor de  $1,0 \text{ g/cm}^3$  para a densidade da água destilada.

$$PA (\%) = \frac{P_{sat} - P_s}{P_{sat} - P_i} * 100 \quad (11)$$

$$AA (\%) = \frac{P_{sat} - P_s}{P_{sat}} * 100 \quad (12)$$

$$MEA (\text{g/cm}^3) = \frac{P_{sat}}{P_{sat} - P_i} * \rho_{H_2O} \quad (13)$$

em que  $P_s$  é o peso das amostras secas,  $P_i$  é o peso da amostra imersa,  $P_{sat}$  é a massa úmida e  $\rho_{H_2O}$  é a densidade da água.

#### 4.5.3 Retração do corpo cerâmico após queima ou tratamento térmico

Um parâmetro muito importante que deve ser analisado é a retração que os corpos cerâmicos sofrem durante o tratamento térmico. Na secagem ocorre a saída

da umidade e com isso, tensões são geradas e, conseqüentemente, aparecem os defeitos. Os defeitos interferem de maneira muito significativa na qualidade do produto.

Quando as peças passam pelo processo de queima, o corpo poroso sofre modificações em algumas propriedades pois chega-se na sua máxima densificação reduzindo, assim, a porosidade. Para evitar o aparecimento de defeitos devido a esse processo de retração é muito importante encontrar as melhores condições e temperaturas de queima, para manter todas essas propriedades dentro das normas estabelecidas (DUTRA *et al.*, 2006).

#### 4.5.4 Erro associado a cada grandeza analisada

O erro que é associado à cada grandeza deve ser analisado. Em cada experimento é possível determinar cada grandeza R envolvida por um número de grandezas primárias ( $a_1, a_2, \dots, a_n$ ). A Equação 14 mostra como é feito o cálculo de incerteza padrão combinada (VUOLO, 1996). As grandezas primárias são medidas muitas vezes, gerando valores médios ( $a_n$ ) e desvios padrões ( $\sigma a_n$ ).

$$\sigma R = \sqrt{\left(\frac{\partial R}{\partial a_1}\right)^2 (\sigma a_1)^2 + \left(\frac{\partial R}{\partial a_2}\right)^2 (\sigma a_2)^2 + \dots + \left(\frac{\partial R}{\partial a_n}\right)^2 (\sigma a_n)^2} \quad (14)$$

## 4.6 CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES FÍSICAS E QUÍMICAS

### 4.6.1 Espectroscopia da região do infravermelho (FTIR)

A técnica de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) é amplamente utilizada na caracterização de sistemas sólidos e oferecem vantagens importantes de análises por ser uma técnica rápida, fornecer informações químicas, utilizar pequenas quantidades de materiais para análise e é uma técnica

não destrutiva (PARISOTTO *et al.*, 2009). Além disso, é uma técnica econômica e seu instrumental é de fácil operação (PETIT, 2013).

A espectroscopia da região do infravermelho é baseada nas propriedades das ligações químicas das substâncias. A diferença na concentração e na estrutura química dessas moléculas determinam absorções de energia diferentes. Através dessa técnica é possível identificar, caracterizar e quantificar diferentes substâncias (PARISOTTO *et al.*, 2009).

Nessa região não ocorre transações eletrônicas pois é uma radiação energética insuficiente para promover essa transação, entretanto na região do infravermelho médio (MIR) ocorrem transações de energia vibracional. As vibrações provenientes dessa radiação correspondem as modificações dos ângulos de ligações e aos tensionamentos e estiramentos das ligações interatômicas (ROGGO *et al.*, 2007).

Das três regiões do infravermelho (próximo, médio e distante) a região compreendida entre 400 e 4000  $\text{cm}^{-1}$  (infravermelho médio) é a região mais utilizada para a identificação de substâncias. O espectro é composto por bandas de absorção características dos grupamentos presentes da estrutura química do composto (ROGGO *et al.*, 2007).

#### **4.6.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e Termogravimetria (TG)**

A calorimetria Exploratória Diferencial é uma técnica de análise térmica diferencial em que se mede a diferença de energia liberada ou absorvida por uma amostra, em relação a um material de referência, termicamente inerte. Assim, é fornecido a diferença de temperatura entre uma referência e uma amostra a ser analisada durante um taxa de aquecimento ou resfriamento. A diferença de temperatura é proporcional à resistência térmica total ao fluxo calórico, à variação da entalpia e à capacidade calorífica e é identificada através dos termopares. Assim, os termopares detectam eventos exotérmicos e endotérmicos que ocorrem na amostra durante a taxa de aquecimento e resfriamento e o resultado é gerado em um gráfico (CANEVAROLO JÚNIOR, 2004).

Essa análise possibilita obter informações qualitativas e quantitativas em relação as mudanças físicas e químicas que envolvem processos exotérmicos e endotérmicos. Através da técnica, é possível obter informações como o ponto de fusão, transição vítrea, tempo e temperatura de cristalização, calor específico, pureza, cinética de reações, entre outros (MOTHÉ; AZEVEDO, 2002).

Quando o material analisado sofre reação química ou mudança de estado físico, ocorre liberação ou absorção de energia. Assim, a técnica mede as variações de energia térmica para que as temperaturas da amostra e do material de referência permaneçam em equilíbrio durante o evento térmico. Como regra geral, quando ocorre oxidação, decomposição e cristalização, efeitos exotérmicos são produzidos, ao passo que, desidratação, redução, transição de fase e algumas reações de decomposição produzem efeitos endotérmicos (DANTAS, 2006). Para a realização da análise por DSC, uma conversão termodinâmica é adotada, em que eventos exotérmicos apresentam  $H < 0$  e eventos endotérmicos,  $H > 0$ .

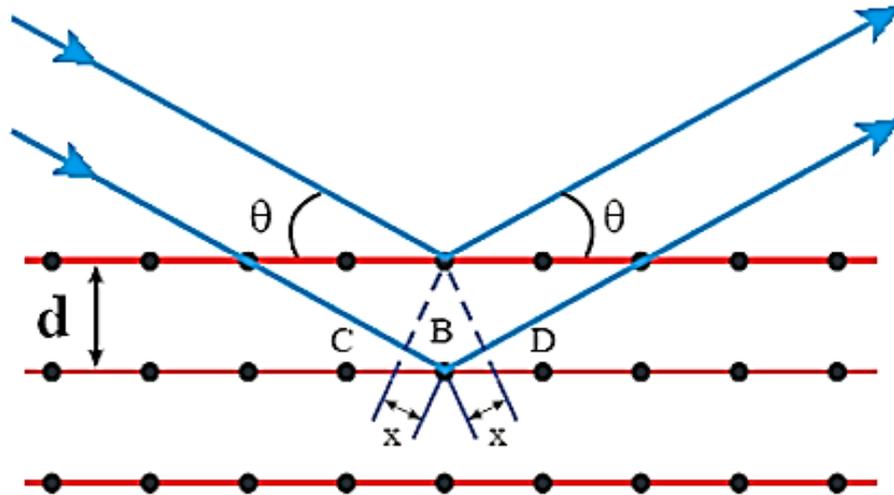
A termogravimetria (TG) é uma técnica de análise térmica em que é analisado a variação da massa de uma amostra em função do tempo de aquecimento da mesma (FARMACOPEIA BRASILEIRA, 2010).

Alguns fatores influenciam diretamente na curva termogravimétrica como, a natureza da amostra, a massa, forma física, volume, razão de aquecimento e pressão atmosférica em que a amostra estará (KEATTCH; DOLLIMORE, 1975). É uma técnica utilizada na determinação de pureza, caracterização, identificação e avaliação de estabilidade (OLIVEIRA, 2011).

#### **4.6.3 Difração de Raios X (DRX)**

A primeira referência sobre a difração de raios X é conhecida como a lei de Bragg. Bragg deduziu que o feixe que incide o plano de difração produz um feixe refratado coplanar. Além disso, o ângulo entre o feixe difratado é duas vezes o ângulo incidente normal a superfície (HUMPHREYS, 2013). A Figura 7 representa a interferência entre a radiação e os planos da estrutura.

Figura 7 - Interferência entre a radiação e os planos da estrutura



Fonte: Adaptado de REYNOLDS (1989).

Quando há interferência construtiva, a soma dos dois caminhos dará um número inteiro de comprimento de onda. Como  $X+Y = 2d \sin \Theta$ , então:

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (15)$$

em que  $\lambda$  é o comprimento de onda,  $n$  é um número inteiro,  $d$  é a distância entre os planos e  $\Theta$  é o ângulo de incidência.

A distância entre dois planos é calculada através da Equação 16.

$$h_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}}} \quad (16)$$

em que  $a$ ,  $b$  e  $c$  são os parâmetros de rede do cristal.

Ao substituir a Equação 16 na Equação 15 encontra-se o ângulo de difração. O difratograma representa as intensidades dos feixes de raios X que foram difratados em função do ângulo de espalhamento  $2\Theta$ . A difração é única para cada tipo de material analisado e, através da técnica, é verificado a formação de fases e compostos (HUMPHREYS, 2013).

Através da técnica de difração de Raios X (DRX) são identificadas as fases cristalinas, os parâmetros de rede e quantificação de fases presentes (neste último caso com auxílio de outras ferramentas).

#### **4.6.4 Área de superfície Específica (BET)**

A técnica de caracterização utilizada é a fisisorção de Nitrogênio. A partir dos resultados dessa análise, é calculada a área de superfície específica total dos materiais usando o método de Brunauer, Emmett, Teller (BET). Através da técnica, o gás passa sobre uma amostra resfriada à temperatura do nitrogênio líquido (77K), sob pressões de até 2 atm e pressões relativas ( $P/P_0$ ) inferiores a 0,3. As medidas de área de superfície específica são realizadas através da determinação do volume de gás  $N_2$  adsorvido na superfície dos catalisadores. A massa do material analisado é inversamente proporcional à área de superfície específica estimada (FERREIRA, 1990).

Uma das propriedades dos materiais sólidos é a adsorção de moléculas de gás em sua superfície. A curva obtida a temperatura constante que relaciona a quantidade de gás adsorvida homogeneamente em função da pressão é chamada de isoterma de adsorção. Através da curva pode-se calcular o número de moléculas que formam uma camada completa sobre a superfície do sólido e, a partir dessa informação, obtém-se a área de superfície específica (FERREIRA, 1990).

A técnica baseia-se na utilização de dois recipientes de vidro, com o mesmo volume. Em um recipiente é colocado a amostra em análise e o outro permanece vazio (recipiente de comparação). Os dois são purgados com nitrogênio gasoso com o intuito de retirar possíveis moléculas de gases estranhos adsorvidos sob temperatura ambiente e pressão atmosférica. Após esse processo, ambos recipientes são resfriados a  $-196^\circ\text{C}$  (temperatura do nitrogênio líquido). A diferença de pressão entre os dois recipientes ocorre através da adsorção do nitrogênio gasoso pela amostra (NELSEN, 1958).

## 5 MATERIAIS E MÉTODOS

### 5.1 SOLUÇÕES E REAGENTES

- Para a realização desta pesquisa, os seguintes materiais foram utilizados:
- Óxidos de Zinco (ZnO, 99% de pureza, MW: 81,38 g/mol, Synth PA), na forma de partículas micrométricas.
- Amido de milho (Maizena®) comercial: utilizado para formar a estrutura porosa pela técnica de consolidação por conformação por amido
- Defloculante: Disperlan LA (Poliacrilato de sódio, Lambra), utilizado para ajudar na homogeneização, defloculação e estabilidade da mistura amido + ZnO + água.
- Resina de poliéster par embutimento a frio e catalisador (Arotec)

### 5.2 METODOLOGIA

Para o desenvolvimento do presente projeto de pesquisa, a metodologia foi dividida em cinco fases, na qual a **Fase A** envolveu a caracterização dos materiais precursores; na **Fase B**, a produção das peças utilizando-se diferentes técnicas, incluindo a colagem por amido, na **Fase C** foi realizada a caracterização física; na **Fase D** os ensaios fotocatalíticos e na **Fase E** a caracterização das peças de 20ml.

#### 5.2.1 Fase A: Caracterização dos materiais precursores

O ZnO foi caracterizado via Difração de Raios X (DRX) a fim de verificar sua cristalinidade e determinação das fases presentes antes das misturas, através do equipamento *Rigaku Ultima IV* do Laboratório da Universidade Federal de Alfenas, Alfenas/MG.

Com o intuito de investigar a composição do ZnO e Maizena®, foi feito o FTIR e, através dessa análise, foi possível confirmar a elevada pureza do material. A análise foi realizada em um espectrômetro Agilent Technologies Cary 630 FTIR, acoplado a um acessório de reflectância total atenuada (ATR) com cristal de seleneto de Zinco,

com faixa espectral entre 4000 e 550  $\text{cm}^{-1}$ , e dados obtidos através do Software MicroLab.

A Fisissorção de Nitrogênio foi realizada para o ZnO através do equipamento *Micromeritics ASAP 2020* na temperatura de 77 K. Além disso, tanto o ZnO como a Maizena® foram caracterizados através da Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e Termogravimetria (TG) no equipamento *Netzsch Júpiter STA 449F3* presente no Laboratório da Universidade Federal de Alfenas, *campus* de Poços de Caldas/MG.

### 5.2.2 Fase B: Pprodução das peças através das técnicas de embutimento à frio e colagem (consolidação) por amido

Os primeiros testes foram realizados buscando-se obter peças a partir do pó de ZnO aderidos à resina polimérica de poliéster. Para isso, amostras foram obtidas de três modos distintos, como indicado na figura 8. A peça à esquerda foi obtida misturando-se pó de ZnO à resina polimérica em um pedaço de tubo de PVC e então adicionado o catalisador (de acordo com a orientação do fabricante), para endurecimento da amostra. Na peça central adicionou-se no pedaço de PVC uma fina camada de resina com o catalisador, pó de ZnO e então nova camada de resina com catalisador. Para a última peça (à direita) foi colocada resina com o catalisador no PVC e a seguir depositada uma camada de ZnO de modo que a mesma aderisse à resina.

Figura 8 - Peças obtidas através do embutimento à frio



Fonte: Da autora.

Após a produção, todas as peças foram analisadas através de ensaios fotocatalíticos. Por apresentarem resultados muito insatisfatórios devido à interferência da resina nas atividades fotocatalíticas, o estudo foi abandonada já no início da pesquisa.

Além do teste acima, foram feitas esferas de durepox cobertas por pó de ZnO (figura 9). A ideia principal tanto do teste anterior como deste era a de se trabalhar com o pó de ZnO aderido a algum de superfície sólida, investigando-se a eficácia na adesão e as propriedades fotocatalíticas do produto obtido. Nesta última tentativa, ao se colocar as peças em contato com o corante, praticamente todo o ZnO soltou-se das esferas, o que também comprometeria a fotocatalise e o ensaio não foi realizado.

Figura 9 - Esferas de durepox e ZnO em contato com a solução de Rodamina B



Fonte: Da autora.

Com os resultados insatisfatórios anteriormente obtidos, partiu-se para produção de peças através da técnica de conformação por consolidação por amido.

Através da técnica de conformação por amido foram investigadas diferentes relações mássicas de ZnO e amido, mantendo-se o teor de água constante (Tabelas 5, 6 e 7). É importante relatar que antes de chegar aos resultados obtidos nas Tabelas, outras formulações foram testadas sem sucesso. Em diferentes formulações, após o período de secagem, as peças apresentaram rachos e deformações. Após esses testes, três formulações apresentaram resultados satisfatórios em termos de processamento. O teor de defloculante foi alterado em função da relação mássica de

ZnO e amido. A homogeneização da mistura (amido, ZnO e defloculante) foi realizada em um béquer com o auxílio de um bastão de vidro e, após essa homogeneização, foram colocados em moldes de tubos PVC colados em uma superfície lisa.

Os moldes foram lacrados com auxílio de uma fita adesiva e foram levadas à estufa de modelo 315 SE da FANEM, aumentando gradualmente e lentamente a temperatura até a mesma atingir 75°C. Ao chegar nessa temperatura, as peças continuaram na estufa por 60 minutos. Após esse tempo a estufa foi desligada e as amostras foram resfriadas dentro da mesma até a temperatura ambiente. A seguir, os lacres dos moldes foram retirados e as amostras foram submetidas a um novo aquecimento, aumentando a mesma de 15°C em 15°C até atingida a temperatura final de 120°C ficando nessa temperatura por mais 60 minutos. A estufa foi novamente desligada e as amostras foram resfriadas dentro dela até atingir a temperatura ambiente. Maiores detalhes podem ser vistos em artigo publicado por Lyckfeldt e Ferreira (1998). É importante controlar a taxa de resfriamento para reduzir o surgimento de defeitos, decorrentes da retração dos corpos cerâmicos.

A Figura 10 apresenta o molde utilizado para síntese das peças porosas por consolidação por amido e as peças sólidas formadas a partir dessa técnica. Trata-se de tubos PVC colados em uma superfície lisa cerâmica (revestimento).

Foram produzidas 5 peças de 20 mL, 5ml e 6ml com composições diferentes, sendo elas 10, 20, 30, 40 e 50% em massa de amido (sendo o restante ZnO). As peças produzidas e suas proporções estão indicadas nas Tabelas 5, 6 e 7.

Figura 10 - Molde de tubo PVC e peças sólidas formadas pela técnica de consolidação por amido



Fonte: Da autora.

Tabela 5 - Composições das peças fabricadas de 20 mL

Amostra	Volume (ml)		Teor (%)		Massa (g)			Defloculante (gotas)
	Sólido	Líquido	Amido	ZnO	Amido	ZnO	Água	
20-10	6	14	10	90	0,914	30,294	14	2
20-20	6	14	20	80	1,829	26,928	14	2
20-30	6	14	30	70	2,743	23,562	14	2
20-40	6	14	40	60	3,658	20,196	14	2
20-50	6	14	50	50	4,572	16,83	14	2

Fonte: Da autora.

Tabela 6 - Composições das peças fabricadas de 5 mL

Amostra	Volume (ml)		Teor (%)		Massa (g)			Defloculante (gotas)
	Sólido	Líquido	Amido	ZnO	Amido	ZnO	Água	
5-10	1,5	3,5	10	90	0,229	7,573	3,5	1
5-20	1,5	3,5	20	80	0,457	6,732	3,5	1
5-30	1,5	3,5	30	70	0,689	5,891	3,5	1
5-40	1,5	3,5	40	60	0,914	5,049	3,5	1
5-50	1,5	3,5	50	50	1,143	4,207	3,5	1

Fonte: Da autora.

Tabela 7 - Composição das peças fabricadas de 6 mL

Amostra	Volume (ml)		Teor (%)		Massa (g)			Defloculante (gotas)
	Sólido	Líquido	Amido	ZnO	Amido	ZnO	Água	
6-10	1,8	4,2	10	90	0,274	9,088	4,2	1
6-20	1,8	4,2	20	80	0,548	8,078	4,2	1
6-30	1,8	4,2	30	70	0,823	7,068	4,2	1
6-40	1,8	4,2	40	60	1,097	6,058	4,2	1
6-50	1,8	4,2	50	50	1,372	0,049	4,2	1

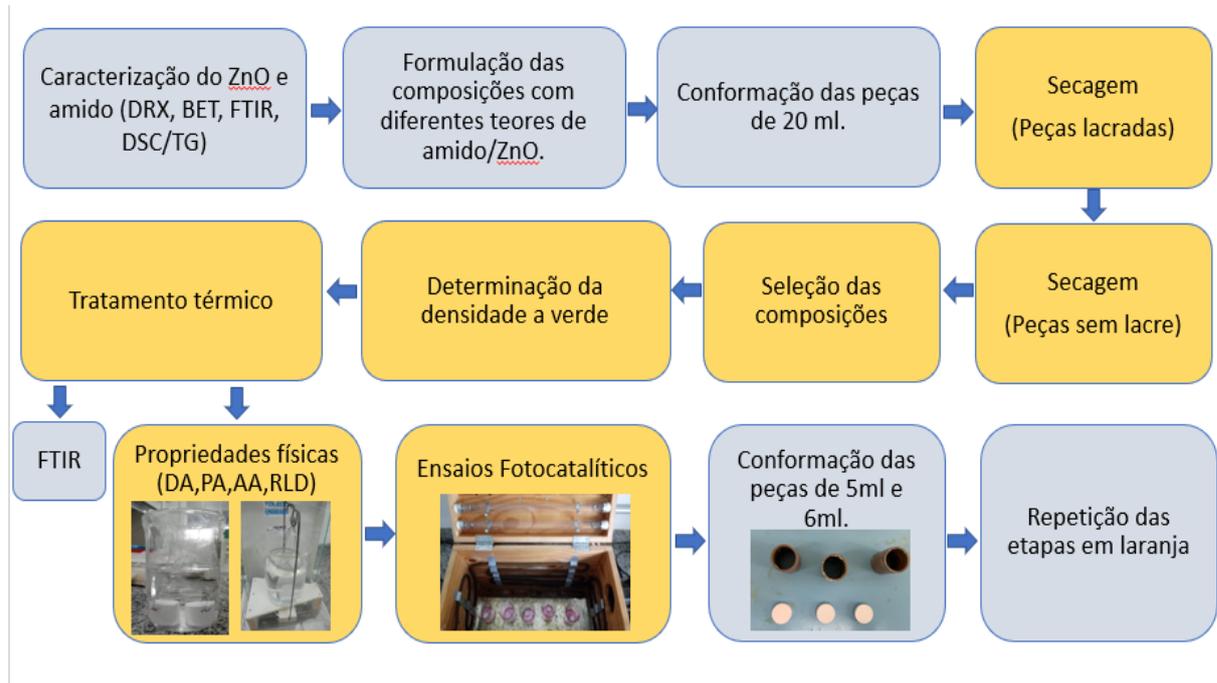
Fonte: Da autora.

Ao sair da estufa as peças foram pesadas e aferidas suas medidas de comprimento, diâmetro e altura. Antes de realizar a queima, foram calculadas a densidade a verde das peças, através da Equação 10.

A etapa seguinte consistiu na queima das peças; com uma taxa de aquecimento de 1°C/ min, patamar de queima de 120 minutos e temperatura de queima a 800°C. O resfriamento aconteceu dentro do forno da marca EDG equipamentos 7000.

Na figura 11 está esquematizado um fluxograma de todo o processo, a partir da técnica de consolidação por amido.

Figura 11 - Fluxograma do processo de produção e análise das peças (consolidação por amido)



Fonte: Da autora.

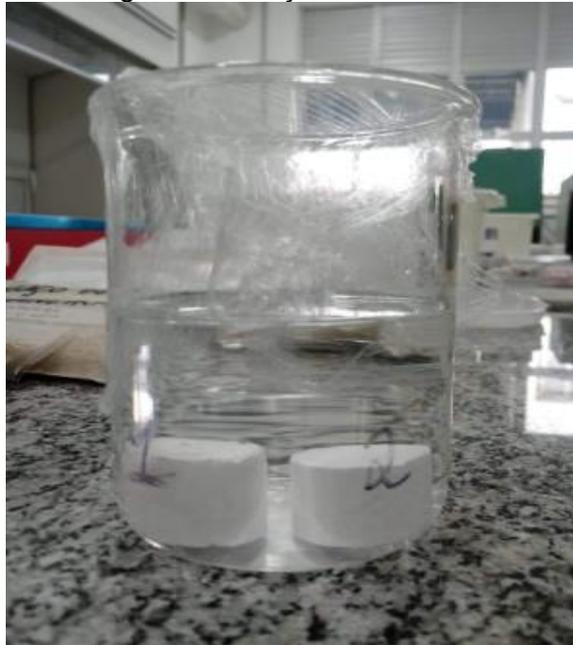
### 5.2.3 Fase C: Caracterização física

Após a obtenção das peças sinterizadas, novamente foram pesadas e registrados suas medidas de comprimento, diâmetro e altura (pós sinterização) e estas foram caracterizadas através de medidas de propriedades físicas (MAE, PA, AA e retração diametral) e fotocatalíticas. As medidas de Porosidade Aparente (PA), Absorção de Água (AA) e Massa Específica Aparente (MEA) estão de acordo com a Norma ASTM C20-00 e relacionadas ao Princípio de Archimedes.

As amostras foram colocadas em béqueres preenchidos com água e deixadas em imersão durante 24 horas. Após esse tempo, foram medidas a massa imersa e a massa úmida, determinando assim, a porosidade aparente (PA), a massa específica aparente (MEA) e a absorção de água (AA), através das Equações 11, 12 e 13. Todas as medidas foram realizadas por uma balança analítica e assumindo  $1,0 \text{ g/cm}^3$  a densidade da água destilada. Para a medição da massa imersa, a balança foi tarada e a peça foi colocada em cima da cesta. Já a massa úmida a peça foi tirada da água

e foi pesada normalmente em uma balança analítica. As Figuras 12 e 13 mostram todo processo de medição.

Figura 12 - Peças em imersão



Fonte: Da autora.

Figura 13 - Método de pesagem da massa imersa



Fonte: Da autora.

Após as medidas de propriedades físicas, essas peças foram levadas à estufa de modelo 315 SE da FANEM por 24 horas com o intuito de retirar a umidade obtida nos testes anteriores e, assim, ficaram prontas para os testes fotocatalíticos.

#### 5.2.4 Fase D: Ensaios fotocatalíticos

A fim de se detectar e quantificar as alterações na concentração do corante durante os testes de fotocatalise e adsorção, foi aplicado método de absorção no UV-Vis. Espectro de absorção do corante no UV-A e visível foi realizado com base na solução aquosa do corante (utilizado a Rodamina B) a  $5 \text{ mg.L}^{-1}$  em água deionizada ( $3 \mu\text{S.cm}^{-1}$ ). A varredura é efetuada entre 400 e 800 nm a fim de se obter o comprimento de onda de máxima absorção. A análise foi executada no espectrofotômetro HACH DR3900 (Figura 14a), presente no Laboratório da Universidade Federal de Alfenas, campus Poços de Caldas/MG.

Nessa fase, antes de realizar o teste fotocatalítico, cinco peças foram colocadas em béqueres preenchidos com a solução de  $5 \text{ mg/L}^{-1}$  de Rodamina B por uma hora em uma caixa fechada com o intuito de não ficar em contato com a luz (Figura 14b). A chamada “fase no escuro” ajuda na não degradação dessa solução pela luz visível e penetração do corante nos poros das peças.

Figura 14 - Instrumentação necessária para realização do ensaio fotocatalítico



Fonte: Da autora.

Legenda: a) Espectrofotômetro HACH DR3900;  
b) Reator fotocatalítico.

Após essa fase, os cinco béqueres foram colocados em um reator e expostos a radiação de luz UV durante duas horas com interrupções de 15 em 15 minutos para a análise de degradação no espectrofotômetro, realizando assim, a leitura da absorbância de cada peça.

Essas peças de 20 mL foram produzidas com o intuito de validar a técnica e sua eficiência em relação ao processo fotocatalítico. Como um dos objetivos do trabalho é também avaliar sua resistência mecânica, essas peças não puderam ser utilizadas nos demais testes já que estão fora da norma (diâmetro dobro da altura).

Então as peças de 5ml e 6ml foram produzidas seguindo as mesmas condições de processamento, porém se atentando a entrar nas normas. Essas peças passaram pelos mesmos testes físicos e fotocatalíticos que as feitas anteriormente. Foram feitas cinco peças por ensaio fotocatalítico e o volume de solução de Rodamina B utilizada na pesquisa foi de 25 ml nos primeiros ensaios e 15 ml nos ensaios finais. Além disso, a fotocatalise heterogênea ocorreu sem agitação.

Outros ensaios fotocatalíticos (Figura 15) foram realizados elevando os béqueres dentro do reator aproximando, assim, as peças da luz ultravioleta. Os béqueres foram colocados em cima de uma caixa de altura de 12 cm como mostrado na Figura 16. Assim, por meio comparativo, foram feitas as análises fotocatalíticas dos béqueres 12 cm mais próximos e mais afastados da luz, a fim de obter informações se esse fator interfere de maneira significativa na degradação do corante.

Figura 15 - Reator fotocatalítico



Fonte: Da autora.

Legenda: (a) Béqueres na altura normalmente utilizada nas medições;  
(b) Béqueres 12 cm mais próximos à fonte de luz ultravioleta.

Figura 16 - Caixa utilizada para aproximar os béqueres da luz UV



(a)

(b)

Fonte: Da autora.

Legenda: (a) Caixa de 12 cm usada para elevar os béqueres dentro do reator;  
(b) Béqueres dispostos sobre a caixa.

Após o primeiro ensaio fotocatalítico, foram realizados outros quatro ciclos com o intuito de avaliar a reutilização das peças e as que obtiveram melhores resultados foram selecionadas e analisadas.

### 5.2.5 Fase E: Caracterização das peças de 20ml

Com o intuito de observar se após a queima todo o amido havia sido eliminado, as peças de 20 mL foram caracterizadas utilizando a análise de espectroscopia na região do infravermelho (IR).

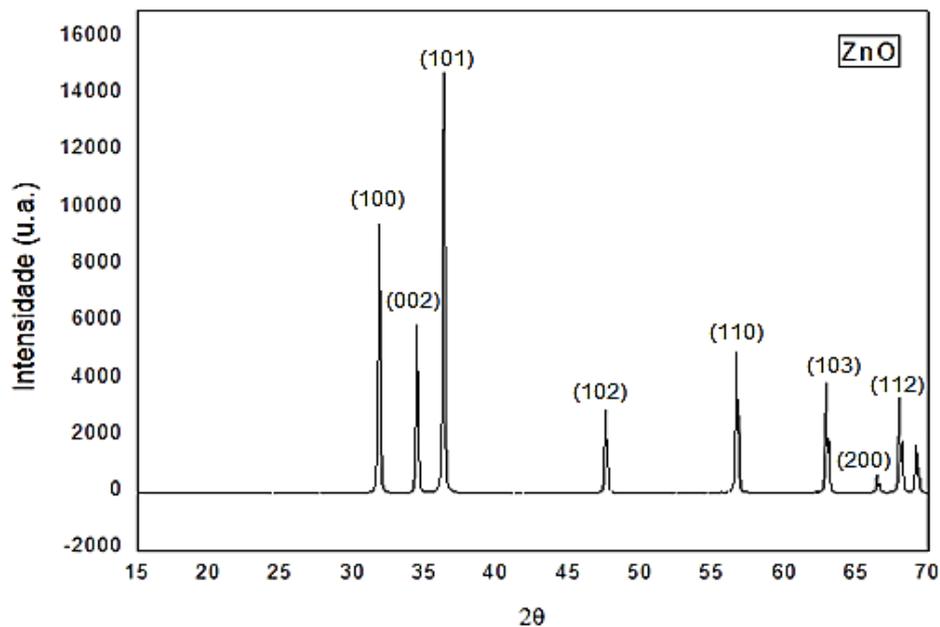
## 6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 6.1 FASE A: CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS PRECURSORES

#### 6.1.1 Difratoograma de raios X do ZnO

A área superficial do ZnO utilizado em sua forma de pó é de  $5,44 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  (STORION, 2018). Ao fazer a análise deste pó em um difratograma de Raios X (Figura 17), concluiu-se que a estrutura presente é a estrutura cristalina hexagonal, que é correspondente ao mineral Wurtzita ou Zincita. Os picos correspondentes à família de planos  $\{100\}$ ,  $\{101\}$ ,  $\{002\}$ ,  $\{102\}$ ,  $\{110\}$ ,  $\{103\}$  e  $\{112\}$  são permitidos para a estrutura Wurtzita. Tal resultado já era esperado, uma vez que tais fases cristalinas são as mais estáveis na temperatura ambiente (ROBIN, 1955). A caracterização do ZnO na forma de pó já havia sido realizada por autores do mesmo grupo de pesquisa do PPGCEM e, para confirmação das fases identificadas, Dias (2015) utilizou um programa computacional chamado Crystallographica Search-Match e, nenhuma outra fase além das já indexadas foi identificada no difratograma, assim como foi constatado nessa pesquisa.

Figura 17 - Difratoograma de Raios X do ZnO e a identificação dos planos



Fonte: Da autora.

### 6.1.2 B.E.T. do ZnO

Para a análise, os ensaios foram realizados em um equipamento da marca Micromeritics modelo Gemini VII utilizando gás nitrogênio para a adsorção, baixas temperaturas de operação e pressões relativas da ordem de 200 mmHg.

Os resultados obtidos das áreas de superfície estão ilustrados na Tabela 8.

Tabela 8 - Área superficial do ZnO

Amostra	Área de superfície (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )
ZnO	3,24

Fonte: Da autora.

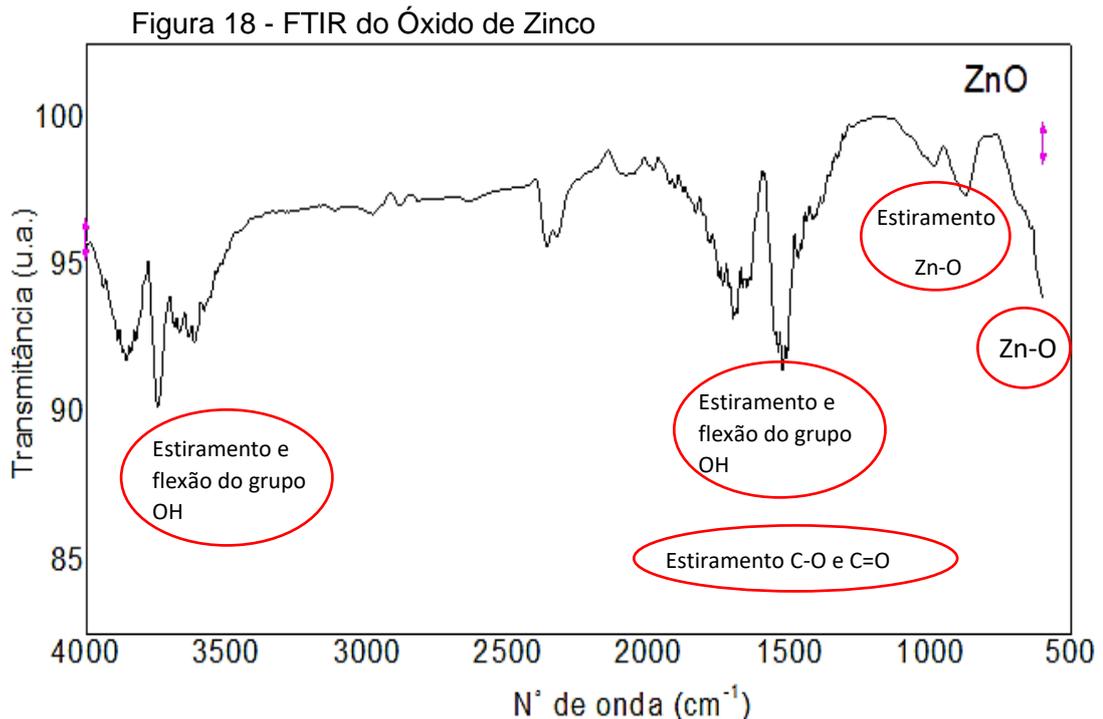
A alta atividade fotocatalítica é alcançada em materiais que possuem uma alta área de superfície específica. O decréscimo no tamanho das partículas provoca em geral um aumento na sua área de superfície específica, o que está atrelado a um possível aumento no número de sítios ativos e formação de radicais livres. Em sua pesquisa, Dias (2018) concluiu que a melhoria das propriedades fotocatalíticas referentes ao ZnO está relacionada, principalmente, à diminuição do tamanho das partículas. É de se esperar que o processamento de peças porosas apresente uma área de superfície inferior aos pós nanométricos e, conseqüentemente, resultados fotocatalíticos inferiores; porém, sua funcionalidade e aplicabilidade é mais vantajosa no meio industrial.

### 6.1.3 FTIR do ZnO e Maizena®

Foram realizadas análises de FTIR do ZnO (Figura 18) e o resultado encontrado foi de ligações características das ligações Zn-O referente a região, entre 600 e 400 cm<sup>-1</sup>, mais especificamente nos valores de 437 e 505cm<sup>-1</sup> (XIONG *et al.*, 2006). Com isso pode-se concluir que as informações de pureza fornecidas pelo fabricante estão corretas. As bandas observadas na região próxima de 3500 cm<sup>-1</sup> e próximas de 1635 cm<sup>-1</sup> estão relacionadas ao estiramento e flexão do grupo OH devido à presença de água adsorvida. As bandas que aparecem na região de 750-880 cm<sup>-1</sup> envolvem o estiramento das ligações de Zn-O uma vez que o Zinco apresenta

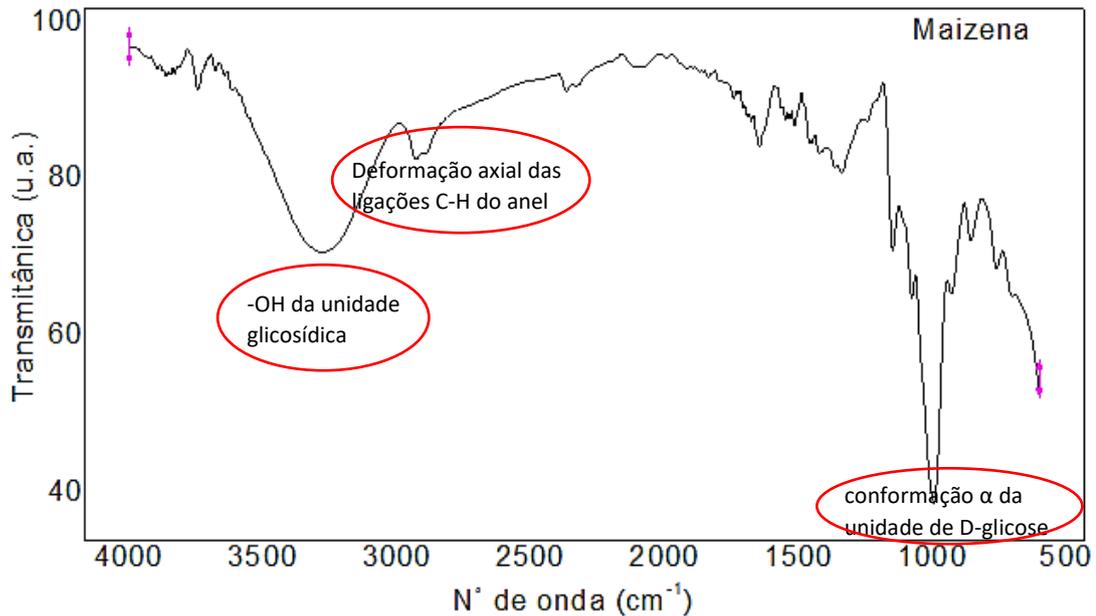
vibrações por estiramento quando se encontram em coordenação tetraédrica (LENGLET, 2004; PARTHASARATHI; THILAGAVATHI, 2011).

Algumas bandas observadas entre 1270 e 1490  $\text{cm}^{-1}$  representam, respectivamente, o estiramento das ligações de C-O e C=O do grupo carboxil de ésteres derivados do ácido cítrico utilizado, o que indica que há presença de matéria orgânica no óxido (NAKAMOTO, 1986).



Já para Maizena® (Figura 19), pode-se observar as principais absorções características da estrutura do amido: 850  $\text{cm}^{-1}$  que corresponde a conformação  $\alpha$  da unidade de D-glicose); 3000-3660  $\text{cm}^{-1}$  que representam os grupos -OH da unidade glicosídica; 2928  $\text{cm}^{-1}$  que representa uma deformação axial das ligações C-H do anel; e a faixa 900-1160  $\text{cm}^{-1}$  que corresponde as deformações axiais do sistema C-O-C e de ligações C-O em álcoois (FANG *et al.*, 2004; THYGESEN *et al.*, 2003).

Figura 19 - FTIR da Maizena®

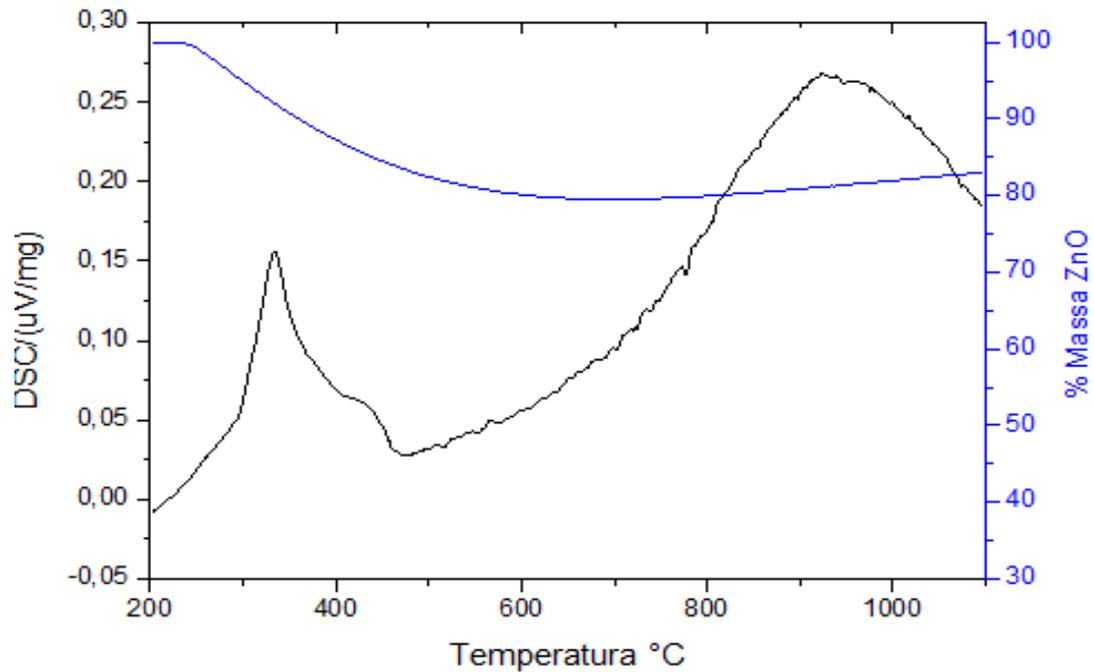


Fonte: Da autora.

#### 6.1.4 DSC/TG do ZnO e da Maizena®

Foram realizadas as análises de DSC/TG do ZnO e da Maizena® (figuras 20 e 21, respectivamente). Em artigos publicados pelo grupo de pesquisa PPGCEM, comprova-se que não há eventos físico-químicos significativos e não há perda de massa expressiva de ZnO (DIAS,2015). Entretanto, ao analisar o gráfico, nota-se que há uma perda significativa de massa. Com a construção da diferencial da curva de massa, é comprovado que houve uma interferência no equipamento pois não há nenhuma variação na derivada, o que comprovaria a existência de algum evento. Ao analisar a curva de DSC, juntamente com a sua curva diferencial, observa-se que somente o pico entre 200 e 400 °C apresenta um evento. Possivelmente ocorreu uma conformação de fases e, somente poderia ser comprovado, com uma análise de Raios X em função da temperatura. Já o pico observado entre 800 a 1000 °C é devido à interferência existente no equipamento.

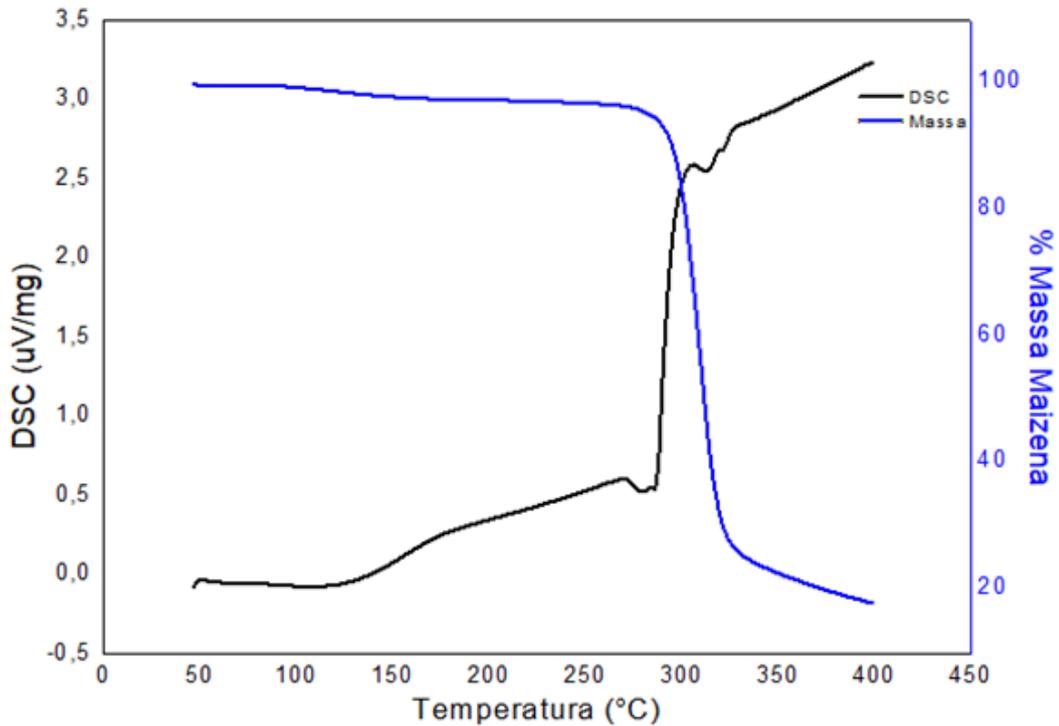
Figura 20 - Análise de DSC/TG para o ZnO em atmosfera de Argônio a  $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$



Fonte: Da autora.

Uma vez apresentados os resultados da caracterização do ZnO, também foi analisado a relação existente entre a massa e temperatura do material precursor de porosidade (Maizena®), como indicado na Figura 21. Observou-se um pico que tem início próximo a temperatura de  $270^{\circ}\text{C}$  e se estende até cerca de  $330^{\circ}\text{C}$ . Essa perda de massa corresponde a completa decomposição da Maizena®. O resíduo encontrado no final da análise foi carvão. Junto a essa perda de massa, observa-se a liberação de calor apresentada pela curva DSC indicando a total degradação térmica do composto.

Figura 21 - Análise de DSC/TG para a Maizena® em atmosfera de Argônio a 10°C.min<sup>-1</sup>



Fonte: Da autora.

## 6.2 FASE C: CARACTERIZAÇÃO FÍSICA

### 6.2.1 Densidade a verde

Após a conformação das peças de 5, 6 e 20 mL, foram tiradas suas medidas para o cálculo da densidade verde (Tabela 9). De acordo com as especificações do fabricante da marca Maizena®, a densidade do produto é de 1,524 g/cm<sup>3</sup>. A partir dessa informação, calculou-se a densidade a verde das peças através da Equação 10 anteriormente mostrada.

Ao analisar a Equação 10, nota-se que a densidade a verde do material depende apenas das frações mássicas e da densidade teórica das substâncias envolvidas. Então, o volume das peças não interfere no resultado sendo igual para os três tipos de peças. O volume não modifica o resultado, já que tanto para as peças com menor volume, quanto para as peças que apresentam maior volume, apresentam uma proporcionalidade da densidade. Pela Tabela, nota-se que os maiores valores de densificação foram obtidos nas peças que apresentaram maiores quantidades de ZnO

e menores quantidades de amido. O ZnO apresenta maior relação de massa por volume em relação ao amido; para realizar o cálculo da densidade a verde, considera-se o teor presente de cada material constituinte da peça e a respectiva densidade. Uma vez que o ZnO possui elevada densidade ( $5,61 \text{ g/cm}^3$ ), as amostras que apresentam apenas 10% de amido e 90% de ZnO apresentam maiores densidade a verde que as demais.

Tabela 9 - Densidade a verde das peças de 5, 6 e 20 mL

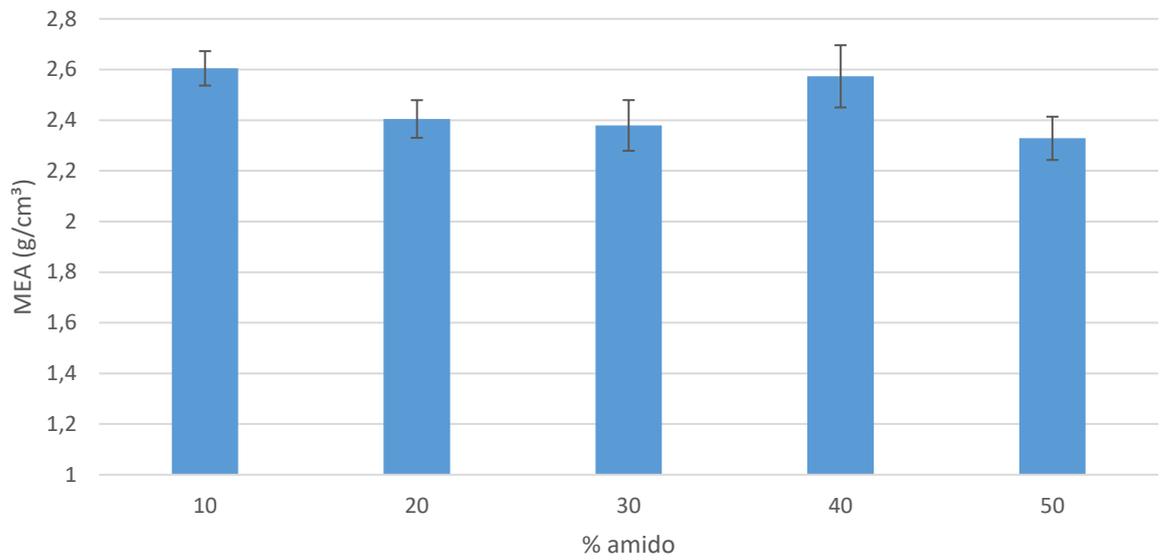
<b>Amostra</b>	<b>% amido</b>	<b>Densidade a verde (<math>\text{g/cm}^3</math>)</b>
10%	10	$4,424 \pm 1,3 \times 10^{-2}$
20%	20	$3,652 \pm 8,7 \times 10^{-3}$
30%	30	$3,109 \pm 6,3 \times 10^{-3}$
40%	40	$2,707 \pm 4,8 \times 10^{-3}$
50%	50	$2,397 \pm 3,7 \times 10^{-3}$

Fonte: Da autora.

### 6.2.2 Massa específica aparente (MEA)

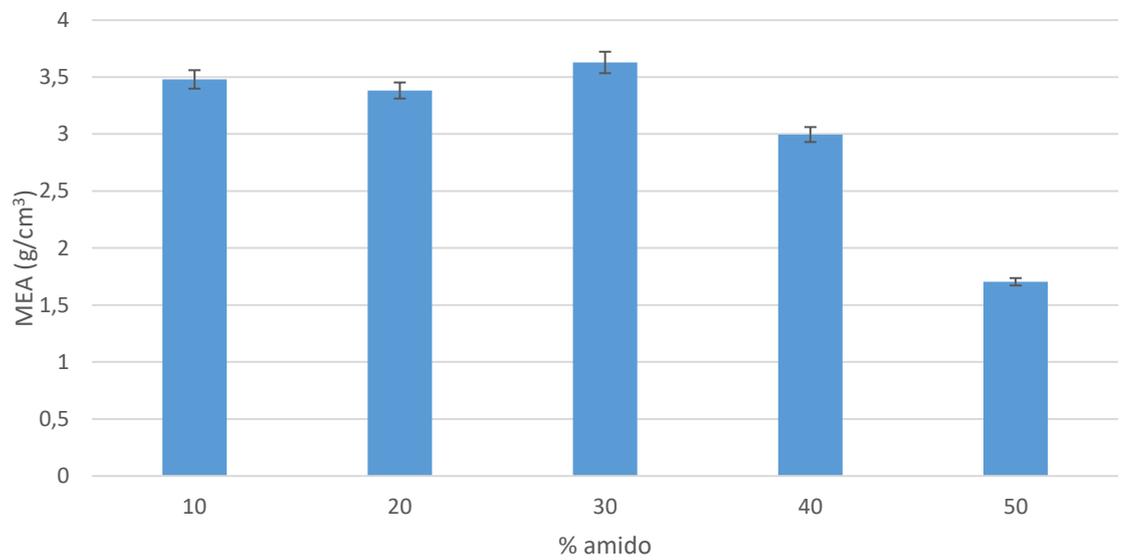
Após a realização da queima das diferentes composições foram determinadas as massas específicas aparente (Figuras 22 a 24) das peças conformadas com diferentes volumes: 5 mL, 6 mL e 20 mL.

Figura 22 - MEA para as peças de 5 mL queimadas em função da composição



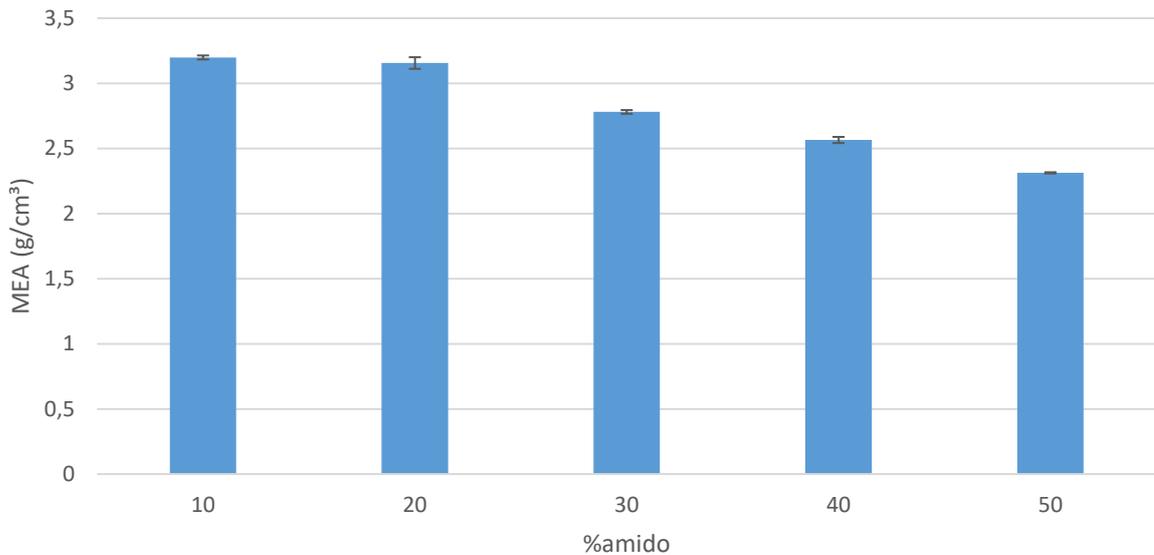
Fonte: Da autora.

Figura 23 - MEA para as peças de 6 mL queimadas em função da composição



Fonte: Da autora.

Figura 24 - MEA para as peças de 20 mL queimadas em função da composição



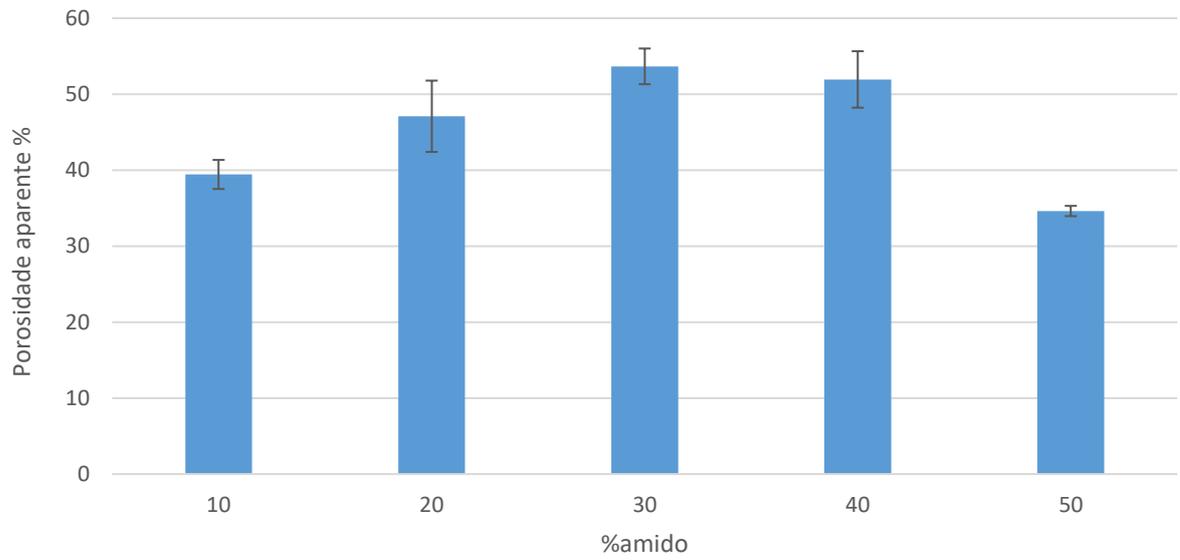
Fonte: Da autora.

A partir dos gráficos anteriores, nota-se que, para as peças de volume 20 mL, obteve-se uma maior MEA nas peças que apresentam menores quantidades de amido, o que é esperado uma vez que o amido, ao ser umidificado, incha e promove uma maior porosidade; com a queima parte dessa porosidade tende a permanecer no produto. Para as peças de menor volume observa-se que não há uma tendência e que as medidas de MEA variam. Pode-se afirmar apenas que adições de 50% tendem a causar uma diminuição da MEA, como já explicado anteriormente. O processo de hidratação e inchamento do amido não mostrou uma tendência linear, já que após a queima os resultados não tendem a um comportamento específico. Cabe salientar que teores mais elevados de amido já foram testados pelo grupo em outras composições, mas, após a queima, as amostras colapsaram, o que indica uma queda abrupta na resistência mecânica.

### 6.2.3 Porosidade aparente (PA)

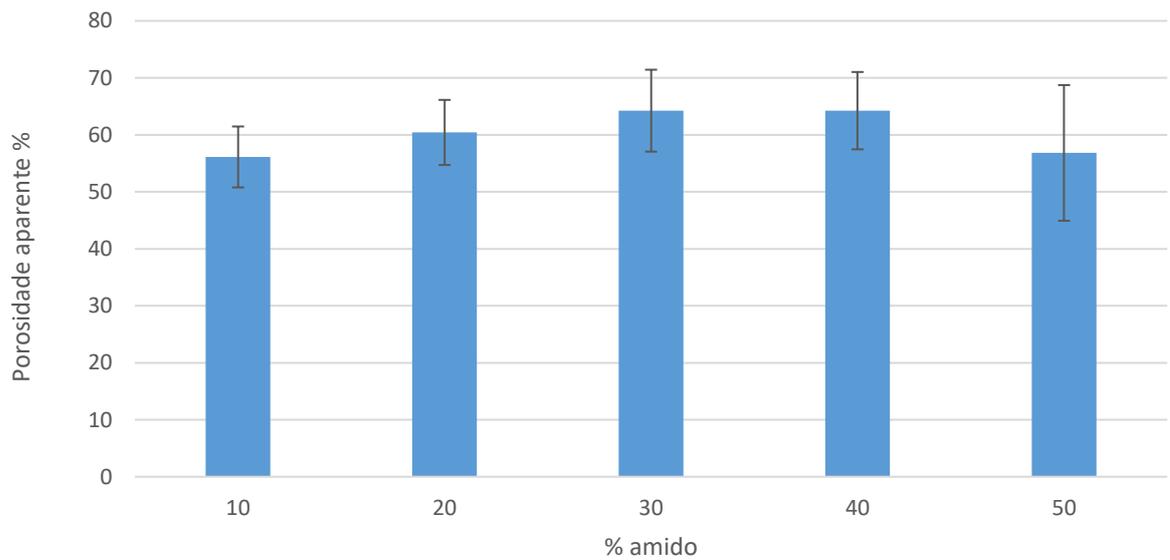
Medidas de porosidade aparente foram realizadas para as diferentes composições e volumes, como indicado nas Figuras 25 a 27.

Figura 25 - Porosidade aparente das peças de 20 mL queimadas em função da composição



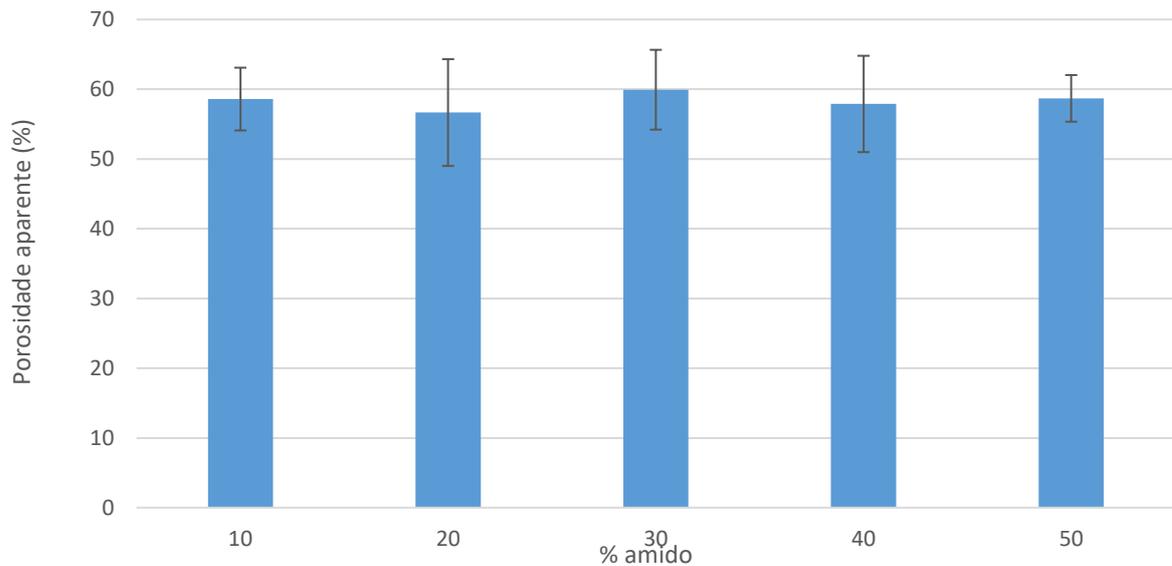
Fonte: Da autora.

Figura 26 - Porosidade aparente das peças de 5 mL queimadas em função da composição



Fonte: Da autora.

Figura 27 - Porosidade aparente das peças de 6 mL queimadas em função da composição



Fonte: Da autora.

Teoricamente, era de se observar que quanto maior a quantidade de amido na amostra, maior formação de poros. Entretanto isso não ocorreu visto que, para todos os casos, as peças que contém 30% de amido apresentaram maiores porosidades que as demais. Isso pode ser dado pelo tipo de poro que se forma nas amostras. Se esses poros são abertos ou fechados (VAN VLACK, 1973). Além disso, em algumas composições, a homogeneização adequada dos pós pode ter sofrido interferências e com isso, o material não fica distribuído de maneira homogênea na peça conformada. As peças heterogêneas podem apresentar regiões com maiores quantidades e compactação do ZnO ou, também, amidos isolados que não conseguem ser eliminados na etapa da queima no processo. Todos esses fatores podem contribuir para uma diminuição da porosidade. Nota-se também resultados positivos para as peças que contém 40% de amido visto que atingiram resultados satisfatórios de porosidade.

#### 6.2.4 Absorção de água

Foram analisadas também, a absorção de água das peças. Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 10. Com esses resultados, comprova-se que as peças que contém 30% e 40% de amido apresentaram os resultados mais

interessantes em termos de processamento, uma vez que a porosidade é superior as demais peças, com maior absorção de água, o que indica maior presença de poros abertos, fundamentais para uma maior exposição da área de superfície, sendo essa necessária para a otimização das propriedades fotocatalíticas. As composições que apresentaram resultados inferiores podem ter como justificativa a presença de poros que não se interconectam e isso dificulta a entrada de água nessas peças, mesmo para aquelas que apresentaram maiores quantidades de amido.

Tabela 10 - Absorção de água das amostras de 5, 6 e 20 mL

<b>Amostra</b>	<b>% amido</b>	<b>AA (%) – 20 mL</b>	<b>AA (%) – 5 mL</b>	<b>AA (%) – 6 mL</b>
10	10	12,32 ± 4,35	22,24 ± 3,08	16,83 ± 5,44
20	20	14,92 ± 0,84	25,12 ± 9,23	16,75 ± 6,51
30	30	19,30 ± 4,81	27,00 ± 7,21	16,51 ± 5,19
40	40	20,24 ± 7,05	24,96 ± 10,38	19,32 ± 6,41
50	50	14,97 ± 2,94	24,40 ± 12,45	34,44 ± 6,19

Fonte: Da autora.

### 6.2.5 Retração Diametral das peças de 5 mL e 6 mL.

É importante controlar a taxa de resfriamento para reduzir o surgimento de defeitos, decorrentes da retração dos corpos cerâmicos. A fim de averiguar a retração existente em cada proporção, foi medido o diâmetro de cada corpo antes da queima e depois da mesma. Os resultados obtidos estão da Tabela 11.

Tabela 11 - Retração Diametral das peças de 5 mL e 6 mL

<b>Peça</b>	<b>Retração diametral (mm)</b>				
	<b>10% de amido</b>	<b>20% de amido</b>	<b>30% de amido</b>	<b>40% de amido</b>	<b>50 % de amido</b>
5 mL	0,04	0,04	0,24	0,39	0,42
6 mL	0,05	0,26	0,04	0,34	0,27

Fonte: Da autora.

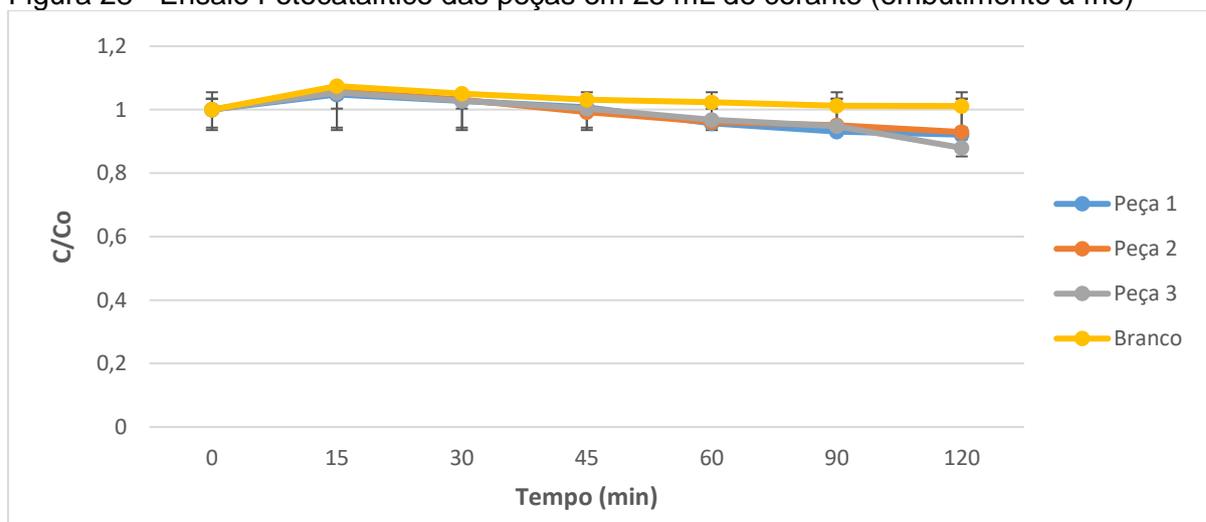
Nota-se que para as peças de 5 mL, quanto maior o teor de amido presente, maior a retração diametral obtida, o que já era esperado pois com a saída do amido após a queima, espera-se maior retração. Todavia, isso não ocorreu para as peças de 6 ml; as peças com 40 e 50% de amido apresentaram maior retração; entretanto, a peça com 30% de amido apresentou baixa retração. Os ensaios de MEV serão muito importantes no sentido de justificar o comportamento inesperado obtido.

### 6.3 FASE D: ENSAIOS FOTOCATALÍTICOS

#### 6.3.1 Peças sintetizadas por embutimento à frio

Inicialmente foram sintetizadas três peças por embutimento à frio. Ao realizar o ensaio fotocatalítico, observados na Figura 28, nota-se que os resultados não foram satisfatórios. Isso se deve ao fato de o catalisador não entrar em contato direto com o corante. As reações químicas na fotocatalise heterogênea acontecem na superfície do catalisador. E, nesse caso, os catalisadores não estavam expostos devido a presença da resina. Assim, a degradação do corante foi inferior à 10%, representando somente a degradação causada pela luz UV sem auxílio do catalisador. Para realização da análise as peças foram colocadas em 25 mL de Rodamina B e seguiu o mesmo procedimento realizado em todos os experimentos da pesquisa.

Figura 28 - Ensaio Fotocatalítico das peças em 25 mL de corante (embutimento à frio)



Fonte: Da autora.

Assim, nota-se que a maior degradação obtida do corante foi de apenas 8,49% (peça 3).

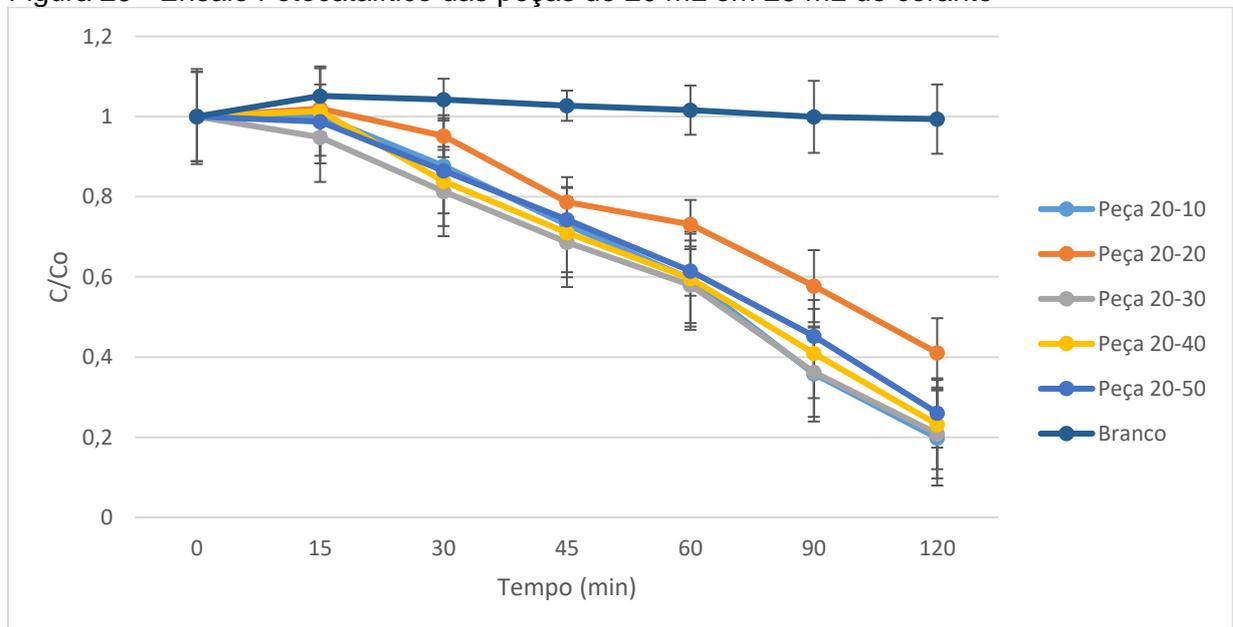
### 6.3.2 Peças sintetizadas por consolidação por amido

#### 6.3.2.1 Testes iniciais

Os resultados referentes à fotocatalise e degradação da Rodamina B através da técnica de consolidação por amido são mostrados nas Figuras 29 a 35. Os ensaios foram feitos em diferentes condições a fim de verificar as propriedades fotocatalíticas. Nas Figuras são mostrados o índice de degradação do corante utilizando as peças de ZnO como catalisadores do processo.

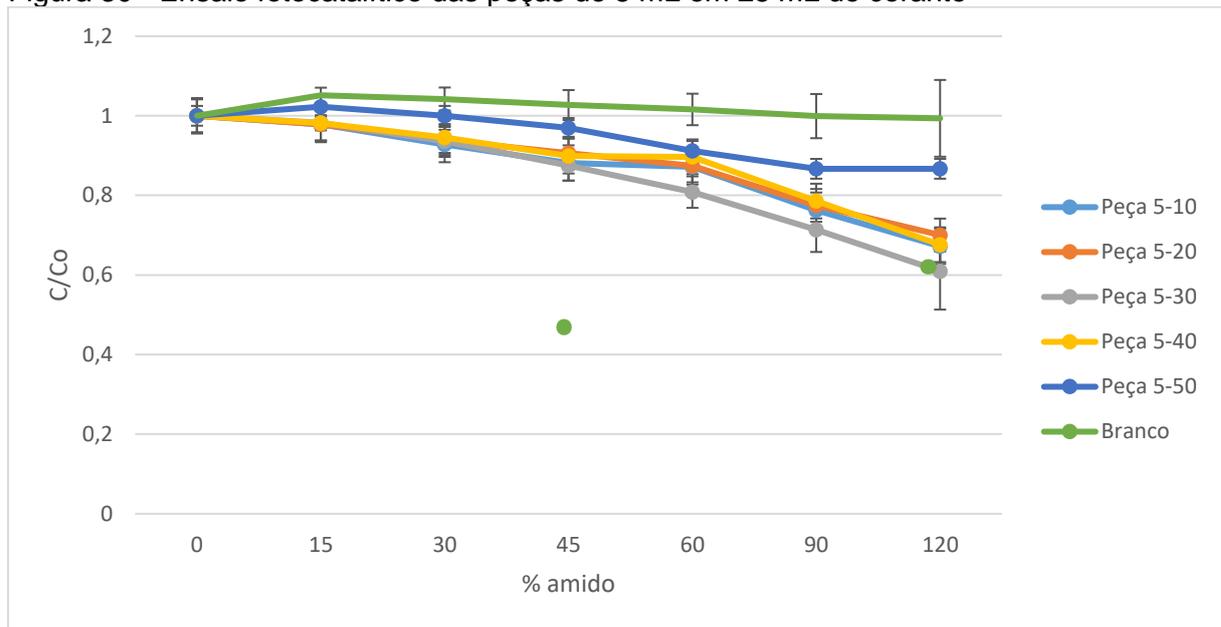
As Figuras 29 e 30 referem-se ao ensaio realizado para essas peças de volume igual a 20 mL e 5 mL, respectivamente, utilizando-se uma quantidade de 25 mL de Rodamina B para ser degradada no processo. O intuito desses ensaios foi o de comparar o efeito do tamanho da peça na degradação do corante.

Figura 29 - Ensaio Fotocatalítico das peças de 20 mL em 25 mL de corante



Fonte: Da autora.

Figura 30 - Ensaio fotocatalítico das peças de 5 mL em 25 mL de corante



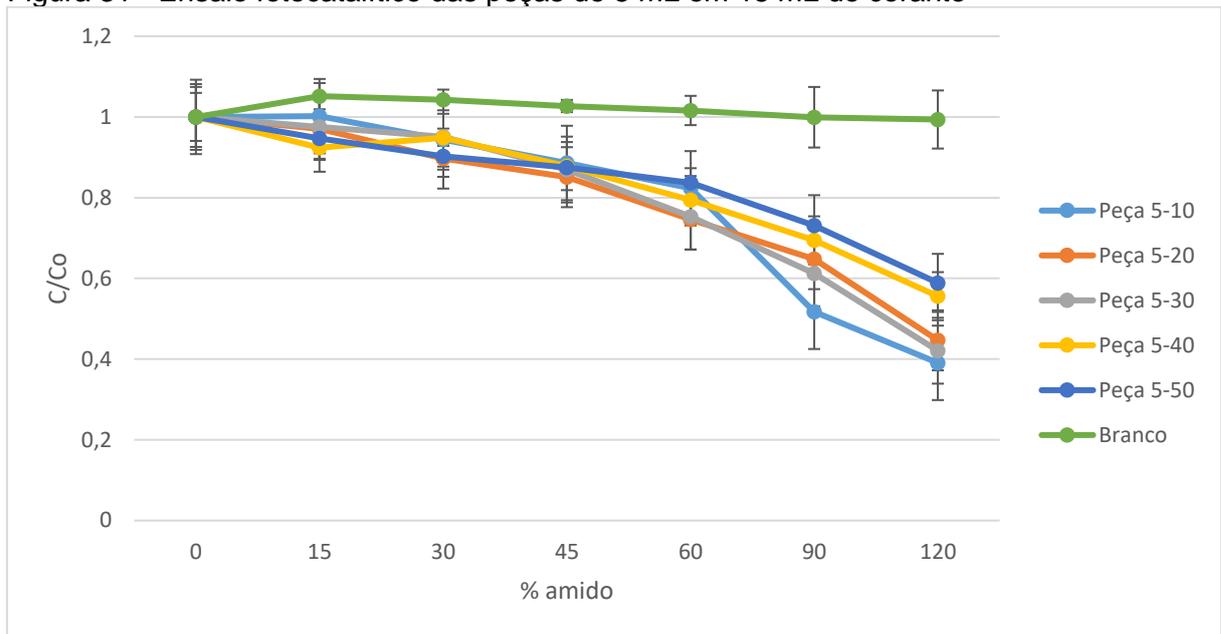
Fonte: Da autora.

As peças que apresentam um volume maior apresentaram as maiores porcentagens de degradação da Rodamina B. Uma vez que as amostras apresentaram níveis de porosidade média elevados – acima de 50%, as amostras com maior dimensão proporcionam ao meio reacional maior área de superfície. Assim, a quantidade de sítios ativos é alta, contribuindo para a degradação do corante. Para as peças de 20 mL o resultado de degradação foi de 73,8%; já para as peças de 5 mL o valor ficou em torno de 29,5%. Assim, quanto maior a quantidade de semiconductor e área de superfície no processo, melhor é a eficiência. As peças de 20 mL são peças maiores e apresentam maior quantidade de ZnO nas suas paredes, contribuindo com a eficiência do processo para essas peças.

Observa-se ainda que os melhores resultados de degradação foram obtidos para as composições 3 e 4 para ambos os volumes, o que corrobora os resultados obtidos de absorção de água (tabela 10); ou seja, as composições com maior quantidade de poros abertos e maior superfície exposta apresentaram os melhores resultados em termos de fotocatalise.

Para efeito comparativo, foi realizado ensaio fotocatalítico colocando as peças de 5 mL em uma quantidade menor de solução de Rodamina B – 15 mL (Figura 31). Como esperado, a fotodegradação aumentou nessas condições de 29,5% para 51,94%.

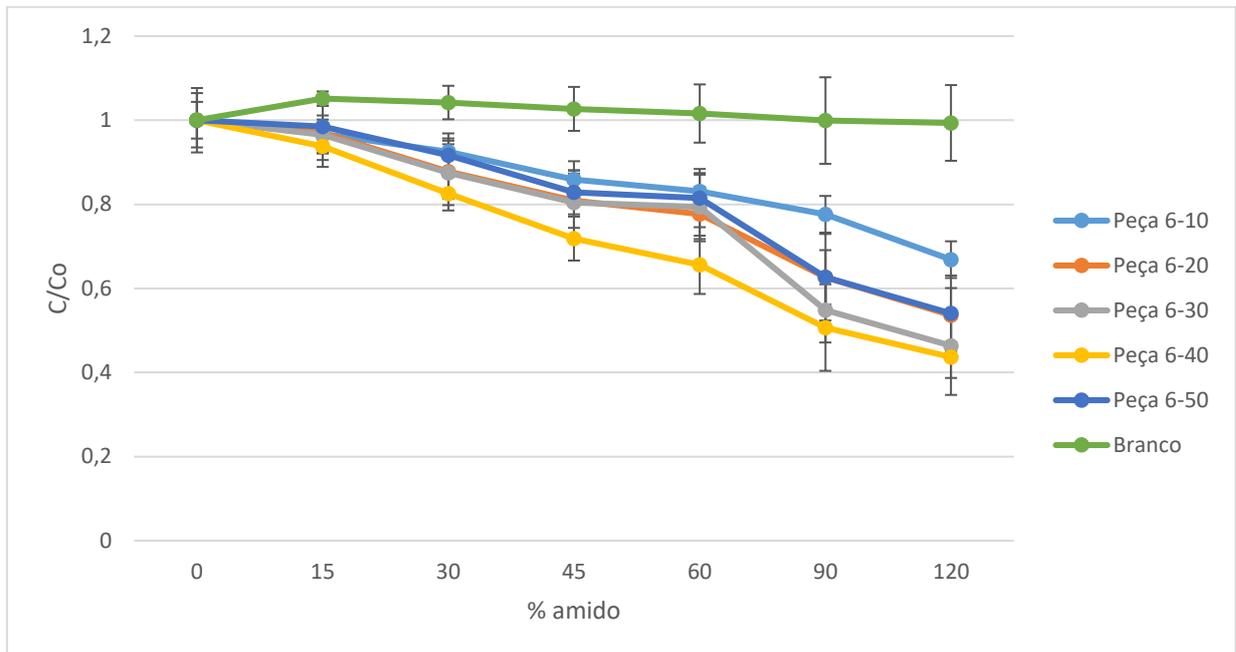
Figura 31 - Ensaio fotocatalítico das peças de 5 mL em 15 mL de corante



Fonte: Da autora.

Outras peças com volume de 6 mL foram colocadas em 15 mL de corante e analisada a degradação (Figura 32). Foram feitas comparações de resultados para entender a relação existente entre o tamanho da peça e a degradação da Rodamina B sobre as mesmas condições. Foi observado que tamanhos próximos não interferem de maneira direta na degradação, visto que a degradação foi de 47,08%, sendo menor que a degradação das peças de 5 mL. Como visto anteriormente, as peças menores obtiveram melhores resultados quanto à absorção de água. Como absorvem mais água, conseqüentemente apresentam mais poros abertos e isso contribui para uma melhor degradação do corante no processo, já que este é mais absorvido por essas peças.

Figura 32 - Ensaio fotocatalítico das peças de 6 mL em 15 mL de corante



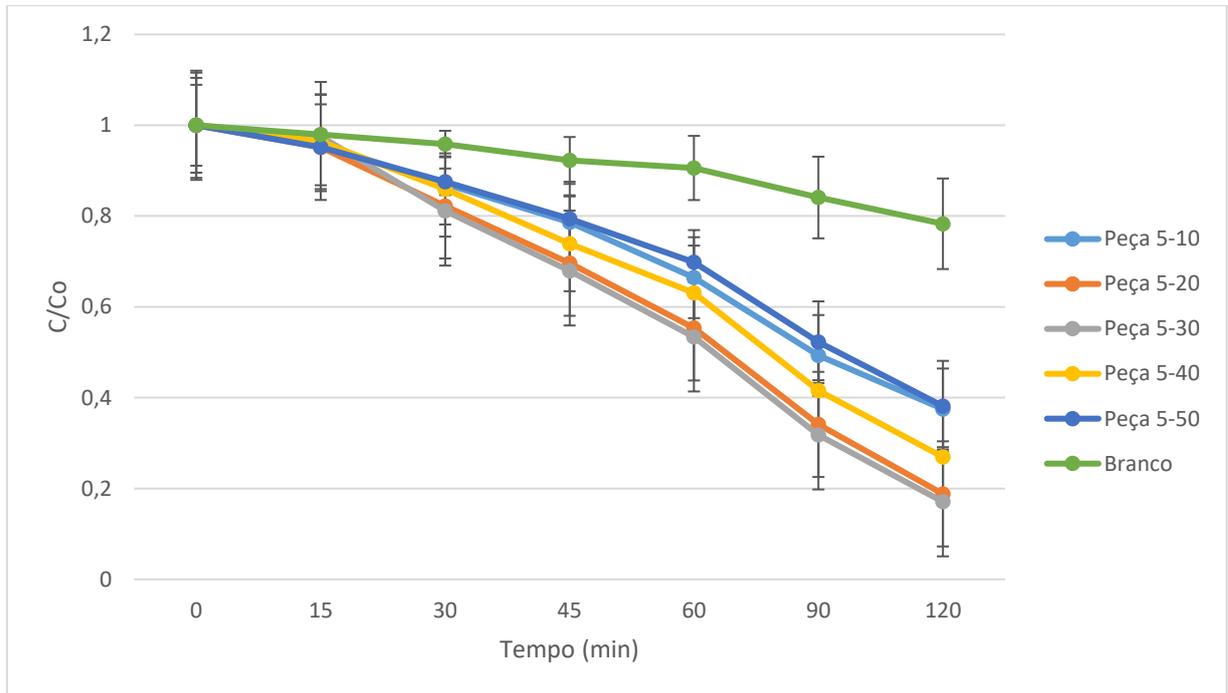
Fonte: Da autora.

### 6.3.2.2 Elevação dos béqueres no reator fotocatalítico

Para comprovar o efeito da proximidade da luz na fotodegradação da Rodamina B, foram realizados ensaios elevando os béqueres dentro do reator, aproximando as peças da luz ultravioleta.

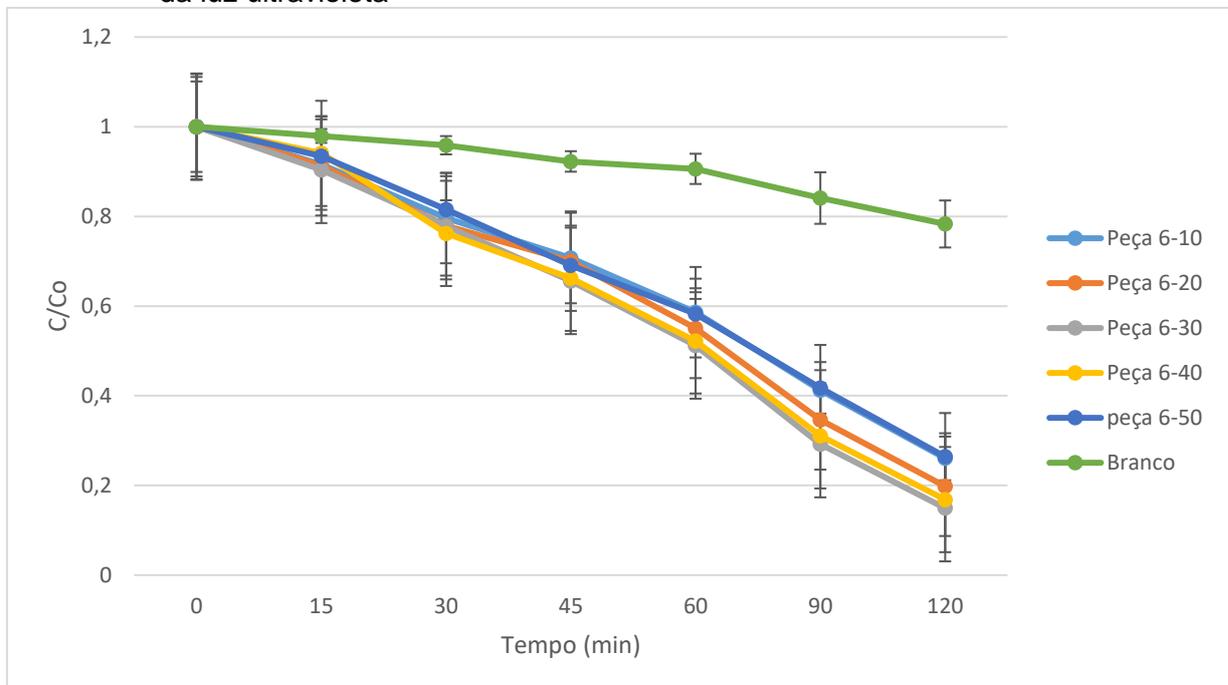
Esse procedimento foi realizado nas peças de 5 mL e 6 mL. Ambas apresentaram uma melhor degradação ao comparar com os resultados obtidos sem a elevação dos béqueres. Isso comprova que a proximidade da luz ultravioleta interfere no processo de degradação. Com a elevação dos béqueres, as peças de 5 mL degradaram 72,29% (Figura 33) e as peças de 6 mL, 79,18% da Rodamina B (Figura 34).

Figura 33 - Ensaio fotocatalítico das peças de 5 mL em 15 mL de corante com aproximação da luz ultravioleta



Fonte: Da autora.

Figura 34 - Ensaio Fotocatalítico das peças de 6 mL em 15 mL de corante com aproximação da luz ultravioleta



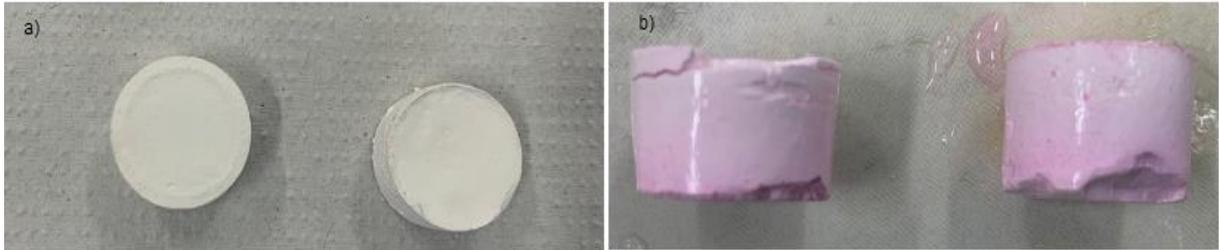
Fonte: Da autora.

Enquanto pós finos de ZnO, obtidos através da moagem de alto energia, promovem praticamente uma degradação completa de 50ml de Rodamina B (5mg/L) em 45 minutos com auxílio de uma radiação UV (DIAS et al., 2016), as peças processadas através da consolidação por amido degradam 79,18%. Além desse tipo de processamento, peças conformadas por réplica atingem até 91% de fotodegradação, o que justifica a opção de se utilizar peças conformadas em substituição ao material na forma de pó (FARIA, 2018).

### **6.3.2.3 Número de ciclos realizados**

Foram realizados cinco ciclos para as peças de 5 mL e 6 mL a fim de observar o tempo de vida útil da peça. Os gráficos estão apresentados no apêndice. Foi comprovado que, ao realizar a quarta análise dessas peças, obteve-se uma degradação de 68,3% com as peças de 5 mL e 72,4% com as peças de 6 mL. Nota-se, assim, que a degradação diminuiu em relação a primeira análise, mas ainda assim apresentaram resultados acima de 50%. Entretanto, ao realizar o quinto ciclo os resultados não foram tão satisfatórios, já que houve uma degradação de 36,03% com as peças de 5 mL e 39,13% com as peças de 6 mL. Isso se deve à perda de massa das peças ao serem submetidas aos ciclos. Por serem peças porosas, as suas extremidades são mais frágeis e quebradiças, o que acaba por interferir no resultado de degradação após vários ciclos realizados. As peças, antes e após passar pelo quinto ciclo, são apresentadas na Figura 35. Ao comparar com outros tipos de processamento, assim como as peças obtidas por consolidação por amido, as peças processadas por fase de sacrifício revelam perdas de massa durante os ensaios fotocatalíticos resultando na perda da atividade fotocatalítica. Porém as amostras conformadas por prensagem uniaxial e réplica não indicaram variações de massa significativas (FARIA, 2019).

Figura 35 - Peças utilizadas no ensaio fotocatalítico (diâmetro de 20mm e espessura de 9 mm)



Fonte: Da autora.

Legenda: a) Peças antes do ensaio fotocatalítico;  
b) Peças após o quinto ciclo do ensaio fotocatalítico.

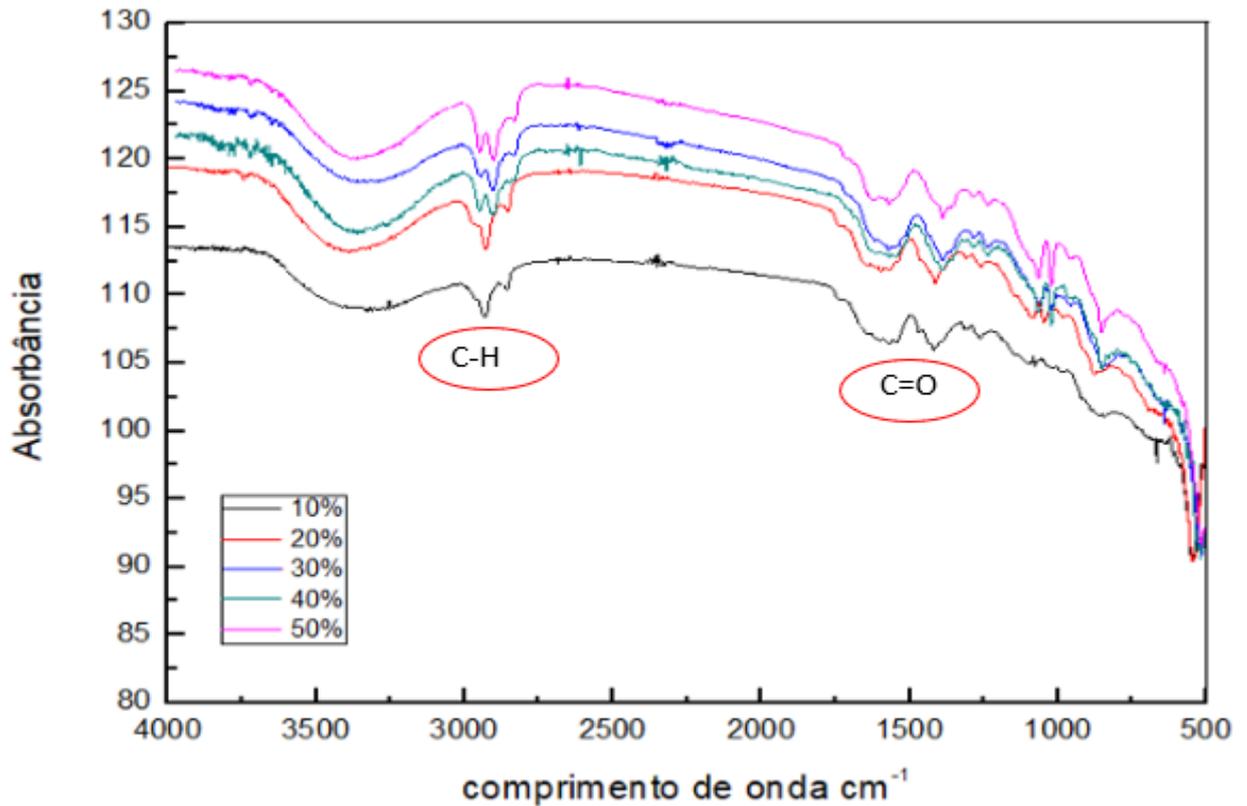
Teoricamente, maiores porosidades resultariam em maiores degradações. Entretanto, para todos os casos e condições, as peças que apresentam 30 e 40% de amido foram as que apresentaram os resultados mais satisfatórios. Foram essas peças que apresentaram nas melhores conformações, formações de poros e absorção de água e, conseqüentemente, degradação.

#### 6.4 FASE E: CARACTERIZAÇÃO DAS PEÇAS DE 20 ML

As amostras de 20 ml (20-10, 20-20, 20-30, 20-40 e 20-50) foram as primeiras a serem testadas a fim de validar o processo de conformação por amido e sua eficiência nos testes fotocatalíticos. Entretanto, elas não estão dentro do padrão estabelecido para realização do ensaio mecânico. A partir dessa etapa da pesquisa, as peças conformadas de 5 mL e 6 mL foram feitas dentro do padrão. Com isso, após realizar os testes fotocatalíticos, as peças de 20 mL foram levadas para o FTIR e foram quebradas para realizar tal análise perdendo, assim, sua funcionalidade.

A Figura 36 mostra os resultados de FTIR para as amostras conformadas com volume de 20 mL.

Figura 36 - Espectro de infravermelho das composições estudadas com volume de 20 ml



Fonte: Da autora.

De acordo com Xiong *et al.* (2006), na região entre 600 e 400  $\text{cm}^{-1}$ , mais especificamente nos valores de 437 e 505  $\text{cm}^{-1}$  há bandas características referentes às ligações entre Zn-O. Já a região na faixa de 3000  $\text{cm}^{-1}$  é normalmente relacionada à presença de ligações C-H (SILVERSTEIN; 2007). Assim, nota-se que mesmo após a queima, o amido que não foi completamente eliminado para a formação de poros, já que o intuito era exatamente esse. Assim, a presença de amido na peça pode prejudicar a formação de poros e, conseqüentemente, os resultados de degradação fotocatalítica. Na faixa de 1715  $\text{cm}^{-1}$  normalmente tem-se a presença de ligações C=O (grupo carbonila) na molécula.

## 7 CONCLUSÃO

A técnica de colagem por amido permitiu a obtenção de peças íntegras com dimensões variadas de óxido de zinco, comprovando sua viabilidade na produção de peças porosas para diferentes fins. Dentre as composições estudadas, aquelas formuladas com 30% e 40% de amido foram as que apresentaram os melhores resultados, com maiores valores de absorção de água e porosidade aparente.

A presença de poros abertos são fundamentais para a otimização das propriedades fotocatalíticas; composições que apresentaram resultados inferiores podem ter como justificativa a presença de poros que não se interconectam, o que dificulta a entrada de água nessas peças, mesmo para aquelas que apresentaram maiores quantidades de amido. Além disso, como visto o FTIR das peças de 20ml, nem todo amido foi degradado após a sinterização da peça. Isso pode ter acontecido nas peças de 5ml e 6ml. O objetivo do amido no processamento é formar poros e a presença da substância na peça após a queima prejudica a formação desta porosidade.

Os resultados comprovaram também que a proximidade da luz ultravioleta interfere no processo de degradação. Com a elevação dos béqueres, peças de 5ml degradaram 72,29% e as peças de 6ml, 79,18% da Rodamina B. Sem a elevação, a degradação foi de 51,94% e 47,08% para as peças de 5ml e 6ml, respectivamente.

No que se refere ao tempo de vida útil das peças (ciclos de ensaios de fotocatalise), nota-se que a degradação caiu pouco em relação ao primeiro ensaio. Houve uma degradação de 68,3% com as peças de 5ml e 72,4% com peças de 6 ml. Porém, após realizar o quinto ciclo a degradação foi de apenas 36,03% com as peças de 5ml e 39,13% com as peças de 6ml, fato atribuído à maior perda de massa das peças durante os ensaios fotocatalíticos. As peças, por serem porosas, são extremamente frágeis, o que acaba por interferir no resultado de degradação.

Diante de tudo que foi discutido, a técnica de consolidação por amido é uma importante alternativa para produção de peças cerâmicas porosas de óxido de zinco, visto que, o interesse por esse tipo de peça aumenta juntamente com a aplicação de processos oxidativos avançados. Assim, os resultados aqui apresentados podem ser usados como referência para o aprimoramento da técnica em trabalhos futuros.

## 8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Visando complementar os resultados e refinar os dados e a discussão feitas a partir do desenvolvimento dessa pesquisa, através da técnica discutida, sugere-se:

- Realizar a microscopia eletrônica de varredura (MEV) para compreender melhor a influência da microestrutura como um todo na degradação do corante Rodamina B.
- Realizar os ensaios mecânicos de compressão diametral nas peças, de modo a validar e estabelecer uma relação entre os teores de amido utilizado na técnica a formação de poros e a resistência mecânica.
- Estudar o efeito da agitação no meio nos resultados fotocatalíticos.

## REFERÊNCIAS

ADELEKE, J. T. *et al.* Photocatalytic degradation of methylene blue by ZnO/NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles. **Applied Surface Science**, v. 455, p. 195-200, 2018.

AHMAD, A. *et al.* Recent advances in new generation dye removal technologies: novel search for approaches to reprocess wastewater. **Royal Society of Chemistry**, v. 5, p. 30801-30818, 2015.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (Brasil). **Farmacopeia brasileira, volume 1**. 5. Ed. Brasília, DF: ANVISA, 2010.

AKPAN, U. G.; HAMEED, B. H. Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO<sub>2</sub> - based photocatalysts: A review. **Journal of Hazardous Materials**, Nibong Tebal, Penang, Malaysia, p. 520-529, 2009.

ALMEIDA, F. *et al.* Influência do Aquecimento e do Tempo na Etapa de Gelatinização das Cerâmicas de Alumina conformadas por Consolidação com amido. *In*: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 47., 2003, João Pessoa. **Anais [...]**. João Pessoa: ABCERAM, 2003.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **C20-00**: Standard Test Methods for Apparent Porosity, Water Absorption, Apparent Specific Gravity, and Bulk Density of Burned Refractory Brick and Shape for Boiling Water. West Conshohocken, 2000.

ANTONOPOULOU, M. *et al.* A review on advanced oxidation processes for the removal of taste and odor compounds from aqueous media. **Water Research**, v. 53, p. 215-234, 2014.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA TÊXTIL E DE CONFECÇÃO. **Agenda de Competitividade da Indústria Têxtil de Confecção Brasileira 2015-2018**. São Paulo, 2015.

AZBAR, N.; YONAR, T.; KESTIOGLU, K. Comparison of various advanced oxidation processes and chemical treatment methods for COD and color removal from polyester and acetate fiber dyeing effluent. **Chemosphere**, v. 55, n. 1, p. 35-43, 2004.

BERGAMONTI, L. *et al.* 3D printed chitosan scaffolds: A new TiO<sub>2</sub> support for the photocatalytic degradation of amoxicillin in water. **Water Research**, v. 163, p. 114841, 2019.

BEZERRA, F. D. Análise retrospectiva e prospectiva do setor têxtil no Brasil e no Nordeste. **Informe Macroeconomia, Indústria e Serviços**, Fortaleza, Ano VIII, n. 2, 2014.

BHATTACHARYYA, K.G.; SENGUPTA, S.; SARMA, G.K. Interactions of the dye Rhodamine B with kaolinite and montmorillonite. **Applied Clay Science**, v. 99, p. 7-17, 2014.

BOKARE, A. D.; CHOI, W. Review of iron-free Fenton-like systems for activating H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in oxidation processes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 275, p.121-135, 2014.

BOLZON, L. P. *et al.* Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> as efficient and recyclable photocatalyst for indigo carmine degradation. **Applied Catalysis B: Environmental**, n.82, p. 219-224, 2008.

BRITES, F. F; MACHADO, N. R. C; SANTANA, V. S. Effect on the photocatalytic degradation of textile effluents using Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and ZnO: Photocatalytic degradation of textile dyes. **Springer Science Business Media**, n.544, p. 264-269, 2011.

BYRNE, C.; SUBRAMANIAN, G.; PILLAI, S. C. Recent advances in photocatalysis for environmental applications. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, p. 3531– 3555, 2018.

CABRAL, S. C. **Sinterização de compósitos superabrasivos no sistema TiB<sub>2</sub>-AlN assistido por altas pressões e altas temperaturas.** 2012. 120 f. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais) - Universidade Estadual do Norte Fluminense, Centro de Ciência e Tecnologia, Campos dos Goytacazes, RJ, 2012.

CAMPOS, E. **Obtenção e análise de cerâmicas conformadas com amidos comerciais.** 2001. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Universidade Estadual Paulista Júlio Mesquita Filho, Guaratinguetá, SP, 2001.

CANEVAROLO Jr., S. V. C. **Técnicas de caracterização de polímeros.** 1. ed. São Paulo: Artliber Editora, 2004.

CARDOZA GALDÁMEZ, E. V. C. **Aplicação das técnicas de planejamento e análise de experimentos na melhoria da qualidade de um processo de fabricação de produtos plásticos.** 2002. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Produção) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2002.

CERVANTES, T. N. M.; ZAIA, D. A. M.; SANTANA, H. Estudo da fotocatalise heterogênea sobre Ti/TiO<sub>2</sub> na descoloração de corantes sintéticos. **Química Nova**, v. 32, n. 9, p. 2428, 2009.

CHAUHAN, P. S. *et al.* Facile synthesis of ZnO/GO nanoflowers over Si substrate for improved photocatalytic decolorization of MB dye and industrial wastewater under solar irradiation. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 89, p. 6-17, 2019.

CHENG, Z.L.; LI, Y.X.; LIU, Z. Fabrication of graphene oxide/silicalite-1 composites with hierarchical porous structure and investigation on their adsorption performance for Rhodamine B. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 55, p. 234-243, 2017.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (Brasil). **Resolução nº357, de 17 de março de 2005**. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Disponível em: <[http://pnqa.ana.gov.br/Publicacao/RESOLUCAO\\_CONAMA\\_n\\_357.pdf](http://pnqa.ana.gov.br/Publicacao/RESOLUCAO_CONAMA_n_357.pdf)> Acesso em: 03 abr. 2020.

DANTAS, M. B.; **Obtenção, caracterização e estudo termoanalítico de biodiesel de milho**. 2006. 114 f. Dissertação de mestrado em química (Química analítica) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, PB, 2006.

DEZOTTI, M. **Processos e técnicas para o controle ambiental de efluentes líquidos**. 1 ed. Rio de Janeiro: E-papers Serviços Editoriais Ltda, 2008.

DIAS, J. A, *et al.* Characterization and photocatalytic evaluation of ZnO-CO<sub>3</sub>O<sub>4</sub> particles obtained by high energy milling. Part I: Processing, physicochemical and thermal characterization. **Ceramics International**, v. 42, p. 1425-1431, 2016.

DIAS, J. A. **Avaliação fotocatalítica de partículas semicondutoras baseadas em óxidos de zinco e cobalto obtidas por moagem de alta energia**. 2015. 90f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas, 2015.

DUTRA, R. P. S.; PONTES, L. R. A. Obtenção e análise de cerâmicas porosas com a incorporação de produtos orgânicos ao corpo cerâmico. **Cerâmica**, vol. 48, n. 308, p. 223-230, 2002.

DUTRA, R. P. S. *et al.* Propriedades tecnológicas de materiais cerâmicos de base argilosa conformados por extrusão e submetidos a diferentes ciclos de queima. *In*: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS (CBECIMat), 17., 2006, Foz do Iguaçu. **Anais [...]**. São Paulo: ABC, 2006.

ELAMIN, N.; ELSANOUSI, A. Synthesis of ZnO Nanostructures and their Photocatalytic Activity. **Journal of Applied and Industrial Sciences**, v.1, n. 1, p.32-35, 2013.

EVGENIDOU, E.; FYTIANOS, K.; POULIOS, I. Photocatalytic oxidation of dimethoate in aqueous solutions. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 175, p. 29-38, 2005.

FANG, J. M. *et al.* Chemical modification of a range of starches under aqueous reaction condition. **Carbohydrate Polymers**, v. 55 n. 3, p. 283-289, 2004.

FARIA, F. **Obtenção de cerâmicas porosas de Óxido de Zinco para aplicação em fotocatalise**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas, 2019.

FERREIRA, R. A. N.; MIRANDA, O.; DOS REIS, S. C. Desenvolvimento de um equipamento para medição de área específica de pós. **Cerâmica**, v.36, n. 246, p.139-42, nov/dez, 1990.

FIOREZE, M.; SANTOS, E. P.; SCHMACHTENBERG, N. Processos oxidativos avançados: fundamentos e aplicação ambiental. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**, v. 18, n.1, p. 79-91, 2014.

FOX, M. A.; DULAY, M. T. Heterogeneous Photocatalysis. **Chemical Reviews**, v. 93, n.1, p. 341-357, 1993.

GALINDO, C.; JACQUES, P.; KALT, A. Photochemical and photocatalytic degradation of an indigolid dye: a case study of acid blue 74 (AB74). **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 141, p. 47-56, 2001.

GAYA, U. I.; ABDULLAH, A.H. Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems. **Journal of photochemistry and photobiology C: Photochemistry reviews**, v. 9, p. 1-12, 2008.

GIRALDI, T. R. *et al.* Annealing Effects on the Photocatalytic Activity of ZnO nanoparticles. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, n.11, p.3635-3640, 2011.

GONÇALVES, P. *et al.* Evaluation of the Photocatalytic Potential of TiO<sub>2</sub> and ZnO obtained by different Wet Chemical Methods. **Materials Research**, v.20, supl.2, p.181-189, 2017.

GREGOROVÁ, E.; PABST, W.; BOHACENKO, I., Characterization of different Starch Types for Their Application in Ceramic Processing. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 26, n. 8, 2006.

GREMILLARD, L.; CASADEI, R. Elaboration of Self-Coating Alumina-Based Porous Ceramics, **Journal of Materials Science**, v. 40, n. 16, p. 5200-5207, 2005.

GUARATININI, C. C. I.; ZANONI, M. V. Corantes têxteis. **Quim. Nova**, v. 23, n. 1, 2000.

HALLIDAY D., RESNICK R.; KRANE, K.S. **Fundamentos de Física**: Volume 2. 4. ed. Rio de Janeiro: LTC - Livros Técnicos e Científicos SA, 1996.

HAO, O. J.; KIM, H.; CHIANG, P. C. Decolorization of wastewater. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 30, p. 449-505, 2000.

HASS, E. *et al.* Bentonite clay modified with Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>: Na efficient and reused photocatalyst for the degradation of reactive textile dye. **Journal of photochemistry e Photobiology A: Chemistry**, v. 388, p.112084-112093, 2020.

HERRMANN, J. Fundamentals and misconceptions in photocatalysis. **Journal of Photochemistry e Photobiology A: Chemistry**, v. 216, p. 85-93, 2010.

HOFFMANN, M, R. *et al.* Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. **Chemical Reviews**, v. 95, n. 1, p. 69-96, 1995.

HUMPHREYS, C. J. The significance of Bragg's law in electron diffraction and microscopy, and Bragg's second law. **Acta Crystallographica Section A**, v. 69, n. 1, p. 45 – 50, 2013.

IPEKSAÇ, T; KAYA, Figen; KAYA, Cengiz. Template-free hydrothermal method for the synthesis of multi-walled CuO nanotubes. **Materials letters**, v.130, p.68-70, 2014.

IMMICH, A. P. S. **Remoção de corantes de efluentes têxteis utilizando folhas de Azadirachta indica como adsorvente**. 2006. 199f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006.

KARIMI, L.; ZOHOORI, S.; YAZDANSHENAS, M. E. Photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solutions under UV irradiation using nano-strontium titanate as the nanophotocatalyst. **Journal of Saudi Chemical Society**, v. 18, n. 5, p. 581–588, 2014.

KARTHIK, V. *et al.*, An overview of treatments for the removal of textile dyes. **Journal of Chemical and Pharmaceutical Sciences**, v. 7, n. 4, p. 301-307, 2014.

KATHERESAN, V.; KANSEDO, J.; LAU, S. Y. Efficiency of various recent wastewater dye removal methods: A review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, p. 4676-4697, 2018.

KEATTCH; DOLLIMORE. **An introduction to thermogravimetry**. London, 2<sup>nd</sup> edition, 1975.

KUMAR, S. G.; RAO, K.S. R. K. Zinc oxide based photocatalysis: Tailoring surface-bulk structure and related interfacial charge carrier dynamics for better environmental applications. **RSC Advances**, v. 5, n. 5, p. 3306-3351, 2015.

KUO, W. S.; CHEN, W. Y. Solar Photocatalytic Degradation of Azo Dye in Aqueous TiO<sub>2</sub> Suspension Assisted by Fresnel Lens. **International Journal of Photoenergy**, v. 12, p. 1-7, 2012.

LAFIS. Têxtil e Confecções Julho/2017: **Relatório Setorial**. São Paulo, 2017.

LEE, K. M. *et al.* Recent developments of zinc oxide based photocatalyst in water treatment technology: A review. **Water Research**, v. 88, p. 428-448, 2016.

LENGLET, M. Iono-covalent character of the metal-oxygen bonds in oxides: a comparison of experimental and theoretical data. **Active and Passive Electronic Components**, v. 27, n. 1, p. 1-60, 2004.

LIBERATTI, V. R. *et al.* Fotocatálise do azul de metileno na presença de óxido de bismuto sob irradiação de luz UV e solar. **Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas**, v. 35, n. 1, p. 55-62, 2014.

LIMA, G. G. C. *et al.* Estudo comparativo da aplicação de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> e ZnO na descoloração fotocatalítica de uma solução de corante empregando radiação UV artificial. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 9, p. 22-27, 2014.

LIU, *et al.* High-Efficiency and Conveniently Recyclable Photo-Catalysts for Dye Degradation Based on Urchin-like CuO Microparticle/Polymer Hybrid Composites. **Applied Surface Science**, v. 439, p. 784–91, 2018.

LOPES, O. F. *et al.* Alto desempenho fotocatalítico do Sn(OH)<sub>6</sub> na degradação da Rodamina B. *In: WORKSHOP DE TECNOLOGIA*, 7., 2013, São Carlos. Anais [...] São Carlos: Embrapa Instrumentação, 2013. p.389-391.

LYCKFELDT, O.; FERREIRA, J. M. F. Processing of porous ceramics by “Starch Consolidation”. **Journal European Ceramic Society**, v. 18, 1998.

MAHMOUD, S. A.; FOUAD, O. A. Synthesis and application of zinc/tin oxide nanostructures in photocatalysis and dye sensitized solar cells. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 136, p. 38-43, 2015.

MALATO, S. *et al.* Solar photocatalytic mineralization of comercial pesticides. Acrinathrin. **Chemosphere**, v. 40, n. 4, p. 403-409, 2000.

MALIK, A. *et al.* Environmental Protection Strategies: An Overview. *In*: MALIK, A.; GROHMANN, E. (ed.). **Environmental Protection Strategies for Sustainable Development**. 1. ed. Heidelberg: Springer Netherlands, 2012. cap. 1, p. 1-34.

MARÇAL, R. L. S. B. **Combinação de “Freeze Casting” e colagem por barbotina para produção de alumina densa/porosa**. 2014. 96f. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais) – Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2014.

MEDEIROS, S. G. **Processamento de compósitos Ni-NbC e Ni-WC pelas técnicas de moagem de alta energia e granulação em tambor**. 2016. 96f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2016.

MELO, S. A. S. *et al.* Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados. **Química Nova**, v. 32, n. 1, p.188-197, 2009.

MINATTI, J. L. **Desenvolvimento de Cerâmicas de Alumina Densas, através da Conformação por Consolidação com Amido**. 2004. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista Júlio Mesquita Filho, Guaratinguetá, 2004.

MOTHÉ, C. G.; AZEVEDO, A. D. **Análise térmica de materiais**. São Paulo: iEditora, 2002.

MOURA, G. F. *et al.* Seleção de endofíticos com potencial biotecnológico na biorremediação de corante têxtil. *In*: ENCONTRO INTERNACIONAL DE PRODUÇÃO CIENTÍFICA (EPCC), 9., 2015, Maringá. **Anais [...]** Maringá: UniCesumar, 2015. p.4-8.

NAKAMOTO, K. **Infrared and Ramam Spectra of Inorganic and coordination compounds Part A: Theory and Applications in Inorganic Chemistry**. 6. ed. New York: Jonh Wiley e Sons, 1986.

NELSEN, F.H.; EGGERTSEN, F.T. Determination of surface area. Adsorption measurements by a continuousflow methods. **Analytical Chemistry**, v.30, n. 8, p. 1387-1390, 1958.

NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. **Química Nova**, v.21, n.1, p. 69-72, 1998.

OLIVEIRA, F. M. **Resíduos agroindustriais como adsorventes para remoção de azul de metileno em meio aquoso**. 2016. 163 p. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Goiás, Catalão, 2016.

OLIVEIRA MA, YOSHIDA MI, GOMES ECL, SOARES, C.D.V. Thermal behavior study and decomposition kinetics of amiodarone hydrochloride under isothermal conditions. **Drug Development and Industrial Pharm**, 2011: 37, 6: 638-647.

OLIVEIRA., *et al.* **Dispersão e Empacotamento de Partículas: Princípios e aplicações em processamento cerâmico.** São Paulo: Fazenda Arte Editorial, 2000. 244 p.

OPPENLÄNDER, T. Photochemical purification of Water Treatment. *In*: OPPENLÄNDER, T. **Advanced Oxidation Processes (AOPs): Principles, reaction mechanisms, reactor concepts.** Weinheim: Wiley VCH, 2007, cap. 5.

PARISOTTO., *et al.* Desenvolvimento de metodologias no infravermelho aplicadas para a quantificação do cloridrato de metformina em formulações farmacêuticas. **The electronic Journal of Chemistry**, v.1, p38-48, 2009.

PARKER, R.; RING, S. G., Aspects of the Physical Chemistry of Starch. **Journal of Cereal Science**, v. 34, n. 1, p. 1-17, 2001.

PARTHASARATHI, V.; THILAGAVATHI, G. Synthesis and Characterization of zine oxide nanopartilce and its application of fabrics for microbe resistant defence clothing. **International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences**, v. 3, p. 392-398, 2011.

PETIT, S.; MADEJOVA J. Chapter 2.7- **Fourier Transform Infrared Spectroscopy.** Developments in Clay Science. V.5, p.213-231, 2013.

PIGNATELLO, J. J.; OLIVEROS, S. E.; MACKAY, A. Advanced oxidation processes of organic contaminant destruction based of the Fenton reaction and related chemistry. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 36, p. 1-84, 2006.

PIZATO, E. *et al.* Caracterização de efluente têxtil e avaliação da capacidade de remoção de cor utilizando o fungo *Lasiodiplodia theobromae* MMPI. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, vol.22, n.5, p.1027-1035, 2017.

POTT, C. M.; ESTRELA, C. C. **Histórico ambiental: desastres ambientais e o despertar de um novo pensamento.** Estudos Avançados, v. 31, n. 89, p. 271-283, 2017.

PRUDEN, A. L.; OLLIS, D. F. Photoassisted heterogeneous catalysis: The degradation of trichloroethylene in water. **Journal of Catalysis**, v. 82, n. 2, p.404-417, 1983

REYNOLDS JR., R.C. **Principles of powder diffraction**. In: BISH, D.L.; POST, J.E. (Ed.). *Modern powder diffraction*. Washington: Mineralogy Society of America, 1989. P 1-17. (reviews in *Mineralogy*, v.20).

RIBEIRO, M. J.; FERREIRA, J., LABRINCHA, J.A. Plastic behavior of different ceramic pastes processed by extrusion. **Ceramics International**, v. 31, p. 515-519, 2005.

RIBEIRO, V. A. S.; TAVARES, C; R; G. Analysis of reuse of jeans laundry effluent treated by heterogeneous photocatalysis. **Brazilian Journal of Animal and Environmental Research**, v. 1, n. 2, p. 395-404, 2018.

ROBIN, J. ZnO-CoO system. **Annales de Chimie**, n. 10, p. 400, 1955.

ROGGO Y. *et al.* **A review of near infrared spectroscopy and chemometrics in pharmaceutical technologies**. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, v. 44, p. 683-700, 2007.

SALEH, R.; TAUFIK, A. Degradation of methylene blue and congo-red dyes using Fenton, photo-Fenton, sono-Fenton, and sonophoto-Fenton methods in the presence of iron (II, III) oxide/zinc oxide/graphene (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZnO/graphene) composites. **Separation and Purification Technology**, v. 210, p. 563-573, 2019.

SALLES, M. C. F. **Fabricação de compósitos com matriz de alumina reforçada com whiskers de mulita**. 2008. 91f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2008.

SARATALE, R.G. *et al.* Bacterial decolorization and degradation of azo dyes: A review. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 42, pp. 138-157, 2011.

SAVIN, I. I.; BUTNARU, R. Wastewater characteristics in textile finishing mills. **Environmental Engineering and Management Journal**, v. 7, p. 859-864, 2008.

SILVA, F. B. F. **Estudo do SnO<sub>2</sub> como fotocatalisador para a degradação da Rodamina B: fatores limitantes e estratégias para aumento da fotatividade**. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2018

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, R. X. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 7 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2007.

SRAW, A. *et al.* Fixed bed recirculation type photocatalytic reactor with TiO<sub>2</sub> immobilized clay beads for the degradation of pesticide polluted water. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 6, p. 7035–7043, 2018.

STORION, A.G. **Nanopartículas de TiO<sub>2</sub>: WO<sub>3</sub> e ZnO obtidas pela utilização de moinho vibratório: Caracterização e propriedades.** 2018. 133 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas, 2018.

SZCZEPANIK, B. Photocatalytic degradation of organic contaminants over clay-TiO<sub>2</sub> nanocomposites: A review. **Applied Clay Science**, v. 141, p. 227–239, 2017.

TARR, M.A. **Chemical degradation methods for wastes and pollutants - environmental and industrial applications.** New York: CRC Press, 2003. 314 p.

TEIXEIRA, C. P. A. B.; JARDIM, W. F. **Processos Oxidativos Avançados: conceitos teóricos.** Apostila do Laboratório de Química Ambiental. Campinas: Universidade Estadual de Campinas, 2004. (Caderno temático, v.3).

THYGESEN, L.G.; *et al.* Vibration microspectroscopy of food. Raman vs. FTIR. **Trends in food Science & technology**, v. 14, n. 1-2, p. 50-57, 2003.

VAN VLACK, L. HALL. **Propriedades dos Materiais Cerâmicos**, São Paulo: Editora Edgard Blucher, 1973. 220 p.

VUOLO, J. H. **Fundamentos da Teoria de Erros**, 2. ed. São Paulo: Blucher, 1996.

WANG, Y.; HERRON, N. Optical properties of cádmium sulfide and lead (II) sulfide clusters encapsulated in zeolites. **Journal of Physical Chemistry**. v.91, n.2, p. 257-260, 1987.

WANG, Z. Zinc oxide nanostructures: Growth, properties and applications. **Journal of Physics: Condensed Matter**. v. 16, p. 25, 2004.

XIONG, G. *et al.* Photoluminescence and FTIR study of ZnO nanoparticles: the impurity and defect perspective. **Physica Status Solidi C**, v. 3, n. 10, p.3577-3581, 2006.

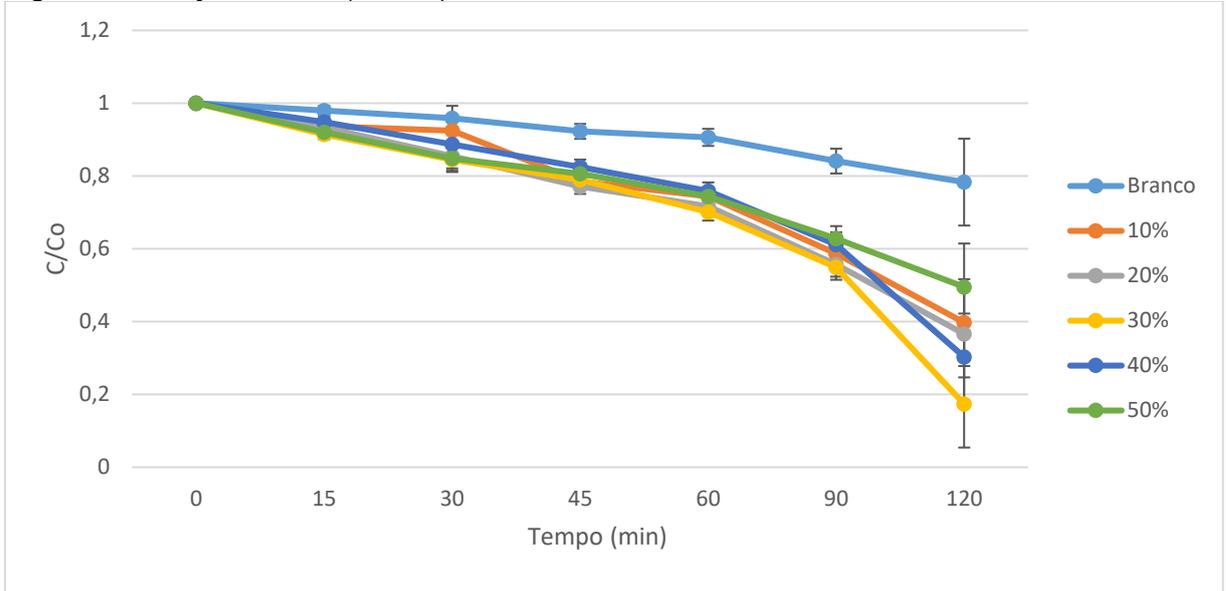
YAGUB, M. T. *et al.* Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review. **Advances in colloid and interface science**, v. 209, p. 172-184, 2014.

YAN, H., *et al.* Band structure design of semiconductors for enhanced photocatalytic activity: The case of TiO<sub>2</sub>. **Progress in Natural Science: Materials International**, v. 23, n. 4, p. 402-407, 2013.

ZANONI, M. V. B.; YAMANAKA, H. **Corantes: Caracterização química, toxicológica, métodos de detecção e tratamento.** São Paulo: Cultura Acadêmica, 2016.

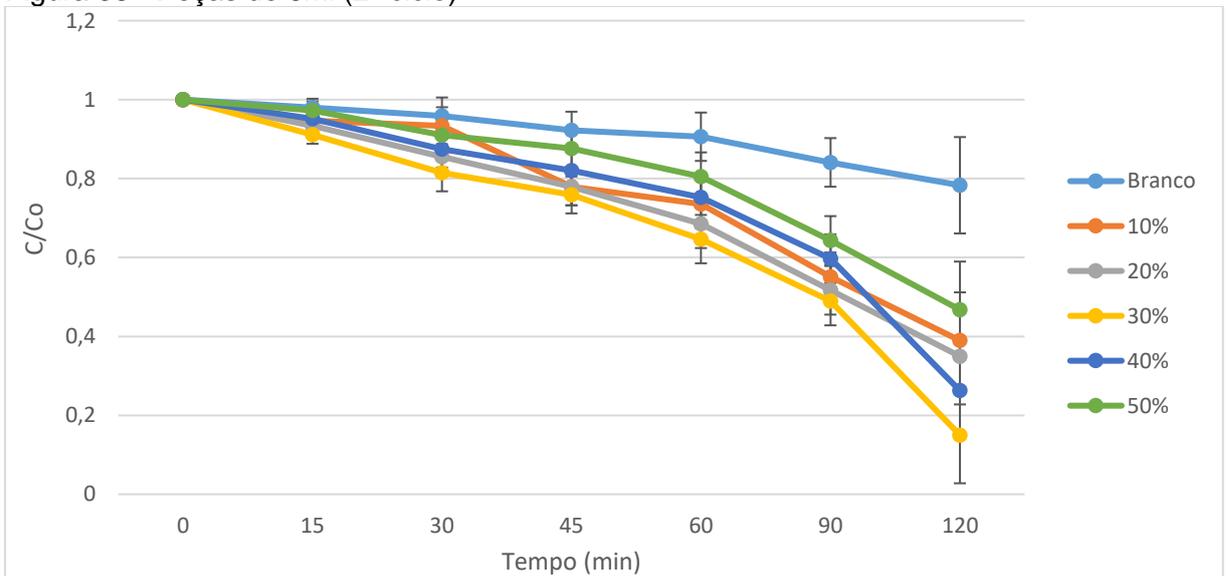
## APÊNDICE A – CICLOS REALIZADOS

Figura 37 - Peças de 5ml (2º ciclo)



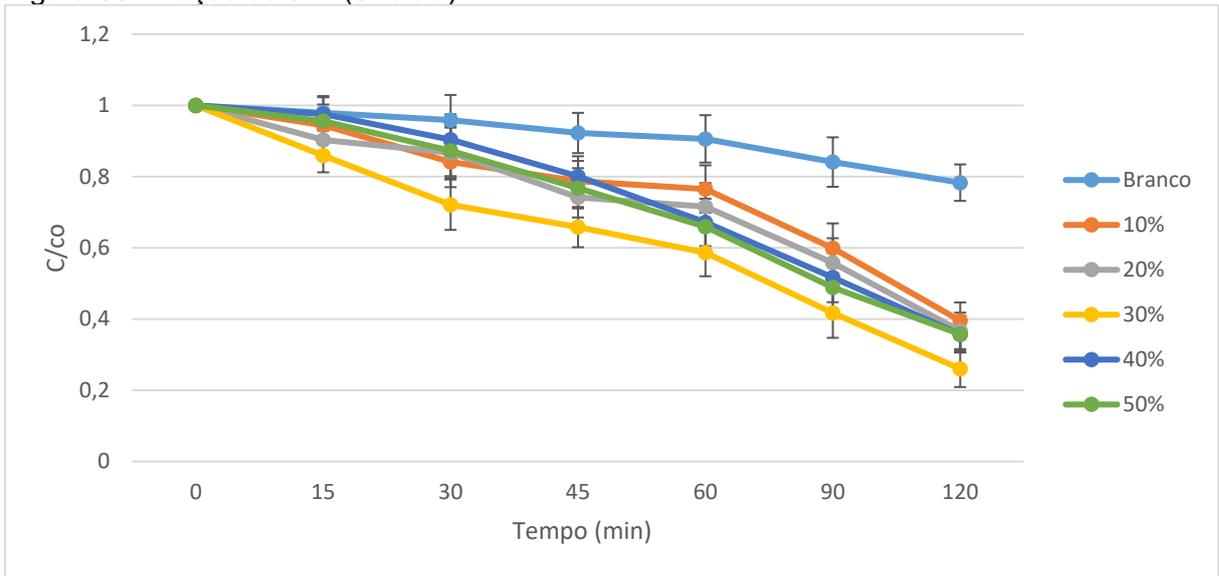
Fonte: Da autora

Figura 38 - Peças de 6ml (2º ciclo)



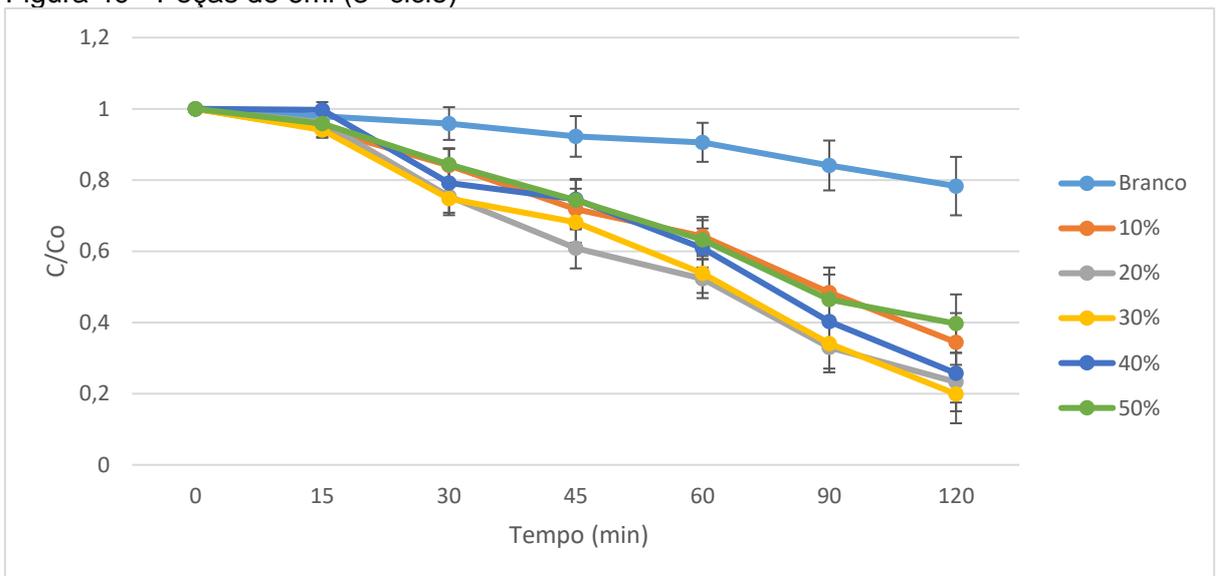
Fonte: Da autora

Figura 39 - Peças de 5ml (3º ciclo)



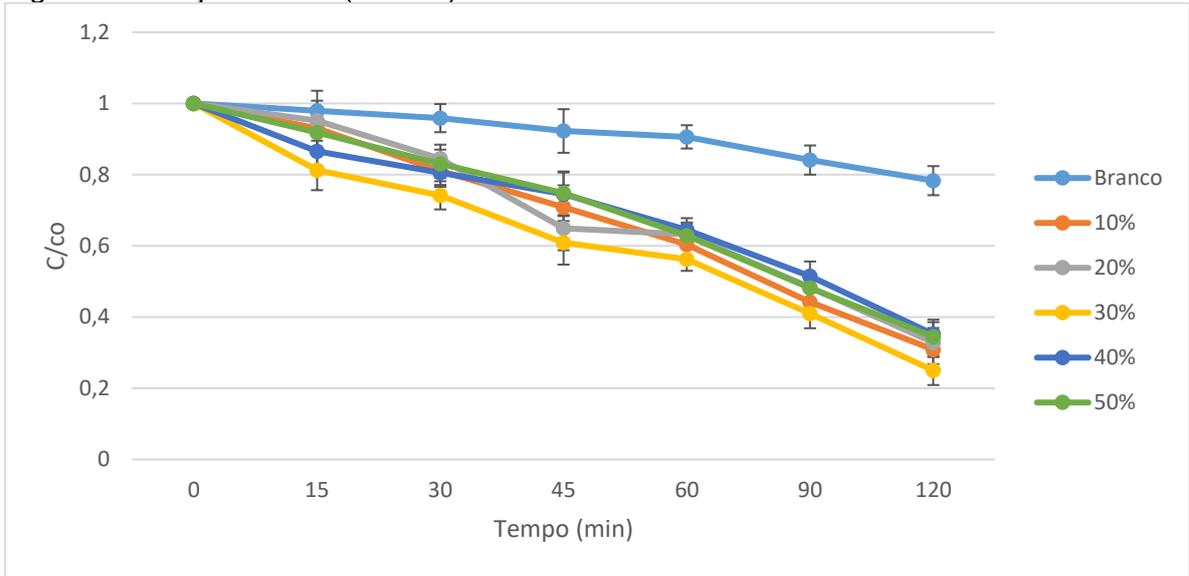
Fonte: Da autora

Figura 40 - Peças de 6ml (3º ciclo)



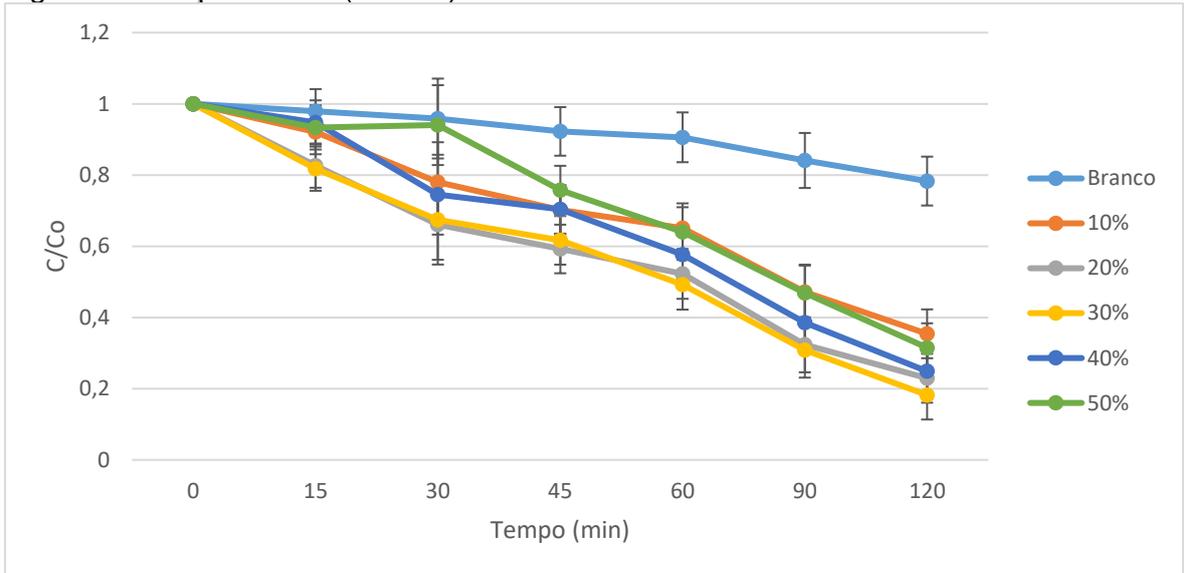
Autor: Da autora

Figura 41 - Peças de 5ml (4° ciclo)



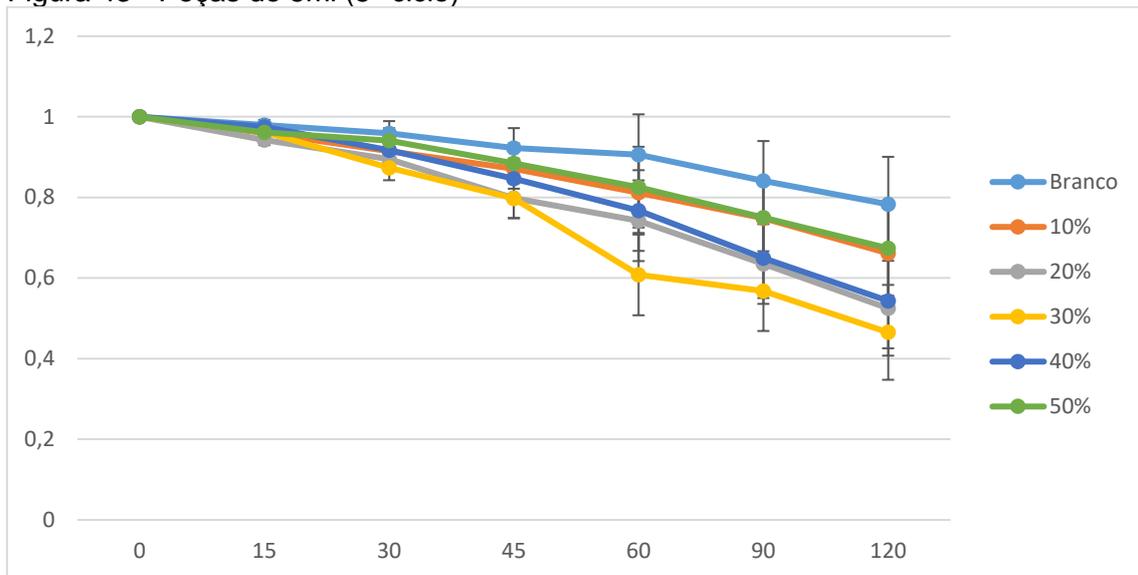
Fonte: Da autora

Figura 42 - Peças de 6ml (4° ciclo)



Fonte: Da autora

Figura 43 - Peças de 5ml (5° ciclo)



Fonte: Da autora